

DIE BYDRAE VAN DIE SANDFRAKSIE TOT KATIOONADSORPSIE IN GRONDE

deur Carl Ludwig Sander (M.Sc.)

Proefskrif voorgelê ter voldoening aan die vereistes vir die graad Doctor Scientiae aan die Potchefstroomse Universiteit vir Christelike Hoër Onderwys.

POTCHEFSTROOM

Januarie 1972

Opgedra aan my vrou Helena, en ons kinders
Elmien en August.

INHOUDSOPGAWE

Hoofstuk	Bladsy
1	AGTERGROND EN DOELSTELLINGS
1.1	INLEIDING 1
1.2	DIE GROND AS DINAMIESE SISTEEM 1
1.2.1	Organiese materiaal 2
1.2.2	Anorganiese materiaal 2
1.2.2.1	Amorfe stowwe 3
1.2.2.2	Uitgekristalliseerde soute 4
1.2.2.3	Primêre minerale 4
1.2.2.4	Sekondêre minerale 4
1.3	KATIOONADSORPSIE EN -UITRUILING IN GRONDE 5
1.3.1	Katfoonadsorpsie deur grondkolloïede 6
1.3.2	Modelle vir katfoonadsorpsie en -uitruiling 7
1.3.3	Oorsig van navorsing in verband met katfoon- adsorpsie en -uitruiling in grondfraksies 10
1.4	MOTIVERING VIR ONDERSOEK 14
1.5	VOORGESTELDE ADSORPSIEMEGANISME VIR KATONE 17
1.6	DOEL VAN ONDERSOEK 17
2	MATERIAAL EN METODES
2.1	ANALITIESE METODES 19
2.1.1	Ontledings vir grondkarakterisering 19
2.1.1.1	Tekstuur 19
2.1.1.2	Elektriese weerstand 19
2.1.1.3	pH_{H_2O} en pH_{CaCl_2} 19
2.1.1.4	Organiese materiaal 20
2.1.1.5	Meganiese analise 20
2.1.1.6	Vry ysteroksiede 20
2.1.1.7	Amorfe aluminosilikate 20

2.1.2	Bepaling van kationadsorbeer- vermoë en gead- sorbeerde katione	20
2.1.2.1	Bepaling van kationadsorbeer- vermoë	20
2.1.2.2	Bepaling van katione	21
2.2.1	Grondmonsters	22
2.2.2	Voorbereiding van grondmonsters	22
2.2.3	Skeiding van grondfraksies	22
2.2.3.1	Verwydering van slik- en kleideeltjies vanaf sanddeeltjies	25
2.2.4	Bepaling van ysteroksiede	25
2.3	ADSORPSIESTUDIES	25
2.4	NOUKEURIGHEID VAN KATIOONBEPALINGS	27
2.4.1	Vlamfotometriese bepaling van natrium en kalium	27
2.4.2	Atoomadsorpsiemetriese bepaling van kalsium en magnesium	28
2.4.3	Metode en resultate	28
3	KATIOONADSORPSIE DEUR DIE SANDFRAKSIE VAN GROND	
3.1	INLEIDING	33
3.2	ADSORPSIE VAN KALIUMIONE	33
3.2.1	Ondersoekprosedure	33
3.2.2	Resultate en bespreking	35
3.3	ADSORPSIE VAN KALIUMIONE IN TEENWOORDIGHEID VAN ANDER KATIONE	38
3.3.1	Ondersoekprosedure	40
3.3.2	Resultate en bespreking	40
4	DIE INVLOED VAN DIE SANDFRAKSIE OP KATIOONADSORPSIE IN GRONDE	
4.1	INLEIDING	54
4.2	VERGELYKING VAN KALIUMADSORPSIE IN DIE K^+ -SANDFRAKSIE- EN K^+ -KLEIFRAKSIE-"VERBINDINGS"	58
4.2.1	Ondersoekprosedure	58
4.2.2	Resultate en bespreking	58

4.3	DIE INVLOED VAN DIE SANDFRAKSIE IN NATUURLIKE GRONDE OP KALIUMADSORPSIE	66
4.3.1	Onderzoekprosedure	66
4.3.2	Resultate en bespreking	72
5	ALGEMENE BESPREKING	78
6	SAMEVATTING	83
	SUMMARY	85
	LITERATUURVERWYSINGS	86
	BEDANKINGS	91

HOOFSTUK 1

AGTERGROND EN DOELSTELLINGS

1.1 INLEIDING

Die modelle wat vir katioonadsorpsie in gronde gebruik word, is op katioonuitruiling gebaseer. Dit beteken dat adsorpsie van katione plaasvind in ruil vir ander wat op die adsorpsiekompleks van die grond aanwesig is. Met die adsorpsiekompleks word gewoonlik die fraksies met 'n groot soortlike oppervlak bedoel. In minerale gronde is die kleifraksie oorheersend.

Die oorheersende kragte betrokke by katioonadsorpsie is die elektrostatiese aantrekking tussen negatiewe ladings op die kleideeltjies en katione. Omdat die bydraes van ander adsorpsiekragte klein is in vergelyking met die elektrostatiese kragte, kan die adsorpsie-ewewigte in kleisisteme gewoonlik betreklik noukeurig beskryf word met behulp van modelle vir adsorpsie wat op uitruiling gebaseer is. In sommige gevalle moet spesifieke voorwaardes egter nagekom word.

Gronde in die natuurlike staat bestaan egter nie net uit kleideeltjies nie. Dit bevat onder andere humusbestanddele, amorf stowwe, uitgekristalliseerde soute en 'n verskeidenheid van aluminosilikate. Indien hierdie bestanddele ook adsorpsie-eienskappe besit, sal adsorpsie in die grond as geheel die resultaat wees van 'n gekompliseerde ewewig tussen 'n multikomponente vaste fase en die grondoplossing. Dieselfde sisteem kan ook as gevolg van die verskeidenheid van adsorpsiemeganismes beide katione en anione adsorbeer, terwyl dieselfde katioonspesie op verskillende wyses deur die verskillende komponente geadsorbeer kan word.

In die lig van bogenoemde is dit dus geregverdig om die bydrae van die nie-kleifraksies in gronde tot die adsorpsie-ewewig as geheel, noukeuriger te ondersoek.

1.2 DIE GROND AS DINAMIESE SISTEEM

Afhangende van die uitgangspunt word grond verskillend gedefinieer. Uit 'n landboukundige oogpunt word dit beskou as 'n mengsel van anorganiese en

organiese materiaal wat in staat is om plantegroei te onderhou.¹⁾ Bear²⁾ haal die volgende definisie aan: „..... a mass of inorganic material that holds inorganic and organic colloids, dead and living plant and animal material, water, and gasses in variable but balanced proportions". Uit 'n fisies-chemiese oogpunt kan dit beskryf word as 'n komplekse driefasige sisteem waarin die vaste fase ongeveer die helfte van die totale volume beslaan terwyl die vloeistof- en gasfases saam die ander helfte uitmaak.^{3,4)}

Grond is 'n dinamiese sisteem. Die komponente van die verskillende fases verkeer in gedurige wisselwerking met mekaar. Onder invloed van eks-terne faktore soos verandering in temperatuur, verdamping of dreinerings van water, en ioonopname deur plante vind konsentrasieveranderings in die grondoplossing, veranderings in die verhouding van geadsorbeerde katione, struktuurveranderings, ensovoorts, plaas. Baie van hierdie interaksies is chemies van aard.⁵⁾

Met die oog op 'n beter begrip van grond word die samestellende dele kortliks bespreek.

1.2.1 Organiese materiaal

Die organiese materiaal wat in gronde voorkom, bestaan uit plantreste en verskillende ontbindingsprodukte daarvan. Laasgenoemde is makro-molekulêre humien- en verwante verbindings wat komplekse organiese polimere is. Hierdie verbindings is baie reaktief as gevolg van hulle soortlike oppervlak van 800 vierkante meter per gram ($800 \text{ m}^2/\text{g}$) en katione-adsorbeer vermoë van 3 - 5 milli-ekwivalente per gram (me/g).⁶⁾ Dit kan dus 'n groot bydrae tot die chemiese eienskappe van die vaste fase lewer. In die gronde wat vir hierdie ondersoek gebruik is, het konsentrasies van hoër as een slegs in enkele gevalle voorgekom.

1.2.2 Anorganiese materiaal

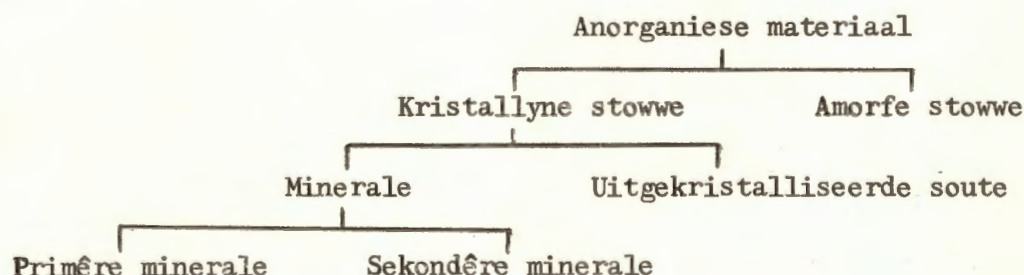
Die anorganiese materiaal wat in grond voorkom, kan volgens deeltjie-grootte in verskillende fraksies ingedeel word. In tabel 1.1 word die onderverdelings volgens die stelsel van die Departement van Landbou van die Verenigde State van Amerika⁷⁾ aangetoon.

TABEL 1.1

DEELTJIEGROOTTES VAN VERSKILLENDEN GRONDFRAKSIES

Naam van fraksie	Deursnee van deeltjies (mm)
Baie growwe sand	2,00 - 1,00
Growwe sand	1,00 - 0,50
Medium sand	0,50 - 0,25
Fyn sand	0,25 - 0,10
Baie fyn sand	0,10 - 0,05
Slik	0,05 - 0,002
Klei	< 0,002

Afgesien van die grootte van deeltjies kan die anorganiese materiaal ook volgens onderstaande skematiese voorstelling onderverdeel word:



1.2.2.1 Amorfe stowwe

Amorfe stowwe bestaan uit oksiede van veral yster en aluminium en verteenwoordig soms die finale verweringsprodukte van oorspronklike primêre minerale.⁸⁾ Dit kom in die fyner fraksies of as oppervlakbedekking op onverweerde of gedeeltelik verweerde minerale in die sandfraksies voor. Allofaan is byvoorbeeld 'n algemene term vir amorfe aluminosilikaatjels wat baie kan varieer in samestelling. Ross en Kerr⁹⁾ het dit beskryf as 'n amorfe vaste oplossing van silika en alumina. Omdat groot soortlike oppervlakke en hoë ioonadsorbeer vermoëns voorkom,¹⁰⁾ kan dit 'n belangrike invloed op die chemiese reaksies van gronde uitoefen indien dit in redelike hoeveelhede teenwoordig is.

1.2.2.2 Uitgekristalliseerde soute

Uitgekristalliseerde soute kom veral as karbonate en sulfate van kalsium en magnesium voor.¹¹⁾ Die voorkoms en hoeveelhede is 'n funksie van toestande in gronde.

1.2.2.3 Primêre minerale

Primêre minerale is onverweerde minerale in fyn verdeelde toestand wat afkomstig is van die oorspronklike moeder-materiaal waaruit die grond gevorm is. Dit maak die grootste gedeelte van die sand- en slikfraksies uit, maar kan ook in die kleifaksies voorkom. Die volopste primêre minerale in gronde oor die hele wêreld is kwarts en veldspate, veral kaliumveldspate. Die rede hiervoor is dat hierdie minerale oorheersend is in gesteentes wat as moedermateriaal vir gronde dien,¹²⁾ en dat dit 'n groter weerstandsvermoë teenoor verwerping besit as die meeste ander primêre minerale.¹³⁾ Ander minerale wat in kleiner hoeveelhede voorkom, is byvoorbeeld piroksene, amfibole en mikas.^{14,15)}

Die voorkoms van kleiagtige aggregate in growwer grondfraksies is ook bekend.¹⁶⁾ Volgens Harmse¹⁷⁾ kom verweringsoorblyfsels van primêre minerale, deur hom as tektoallofaan beskryf, ook in sommige gronde voor. Hierdie minerale kan 'n aansienlike bydrae tot chemiese reaksies in gronde lewer, want katioonadsorbeer vermoëns wat soms hoër is as die van kleimineralen, is daarin gevind.¹⁸⁾

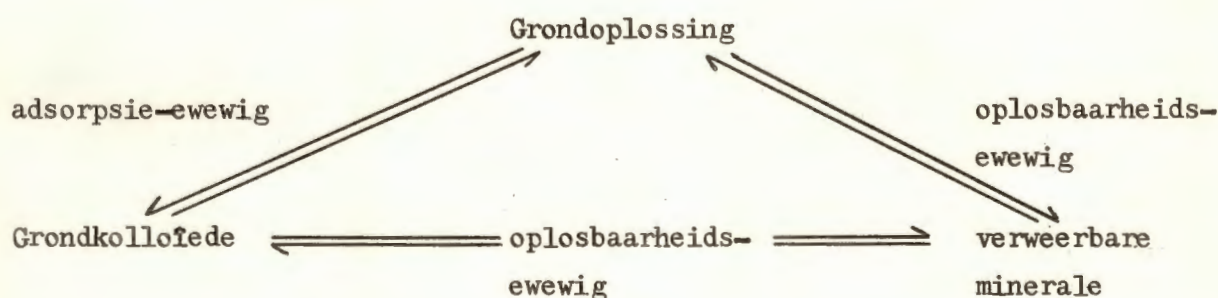
1.2.2.4 Sekondêre minerale

Gedurende grondvorming word primêre minerale deur fisiese en chemiese prosesse in eenvoudiger stowwe afgebreek. Deur herkristallisering van sommige van die verweringsprodukte word sekondêre minerale (kleimineralen) gevorm. Die voorkoms van kleimineralen in die natuur hou verband met die graad van verwerping en die chemiese aard van die verweringskompleks. Die tipe kleimineraal en sy eienskappe word deur die aard van die grondvormende faktore¹⁹⁾ bepaal.

Kleimineraie is plaatagtige aluminosilikate wat volgens struktuur in verskillende tipes geklassifiseer word.²⁰⁾ Die soortlike oppervlakke van verskillende tipes varieer tussen 1 en 800 m²/g terwyl die katioonadsorbeervermoëns tussen 0,002 en 1 me/g varieer.⁶⁾ In natuurlike gronde kom suiwer kleimineraie baie selde voor. Mengsels van verskillende tipes asook menglaagmineraie is die algemene patroon van voorkoms. Laasgenoemde bestaan uit mineraie van meer as een tipe wat in afwisselende lae voorkom. Die lae word nie altyd reëlmatig of volgens 'n vaste patroon herhaal nie.²¹⁾ Eienskappe van gronde met betrekking tot kleimineraie is dus redelik gekompliseer.

1.3 KATIOONADSORPSIE EN -UITRUILING IN GRONDE

Die ioonewewigte tussen die vaste en vloeistoffases van gronde kan skematies as volg voorgestel word:



Die oplosbaarheidsewewigte is ewewigte wat stadig ingestel word, want dit het te doen met die oplossing van mineraie wat so swak oplosbaar is dat dit normaalweg as chemies onoplosbaar beskou word. Dit sal dus heeltemal deur die adsorpsie-ewewig wat 'n oppervlakreaksie is, oorheers word. Die groot soortlike oppervlak van die grondkollofede (hoofsaaklik kleimineraie) het tot gevolg dat die grondoplossing binne bereik van die adsorpsiekragte van 'n groot gedeelte van die vaste fase is. Dit is verder ook duidelik dat die samestelling van die grondoplossing 'n bepalende faktor in die hele proses is.

Toth²²⁾ beskou katioonadsorpsie en -uitruiling as die belangrikste eienskap van kleimineraie uit die oogpunt van 'n grondchemikus omdat dit as reservoer vir plantvoedingselemente dien. Wiklander²³⁾ beskryf ioonuitruiling as die belangrikste van alle prosesse wat in grond plaasvind. Dit is dus te verstane dat dit 'n onderwerp is wat al baie bestudeer is en nog steeds bestudeer word omdat die finale woord nog lank nie gespreek is nie. Dit geld

veral die growwer grondfraksies waarvan die bydrae normaalweg buite rekening gelaat word omdat dit as verwaarloosbaar klein beskou word. Hierdie algemeen aanvaarde idee word deur Wiklander²³⁾ soos volg gestel: "From numerous investigations on soils and clays it is well known that the ion-exchange property of a soil is almost entirely due to the clay and silt fractions ($<20\mu$) and the organic matter, the colloidal material of soil being most important".

1.3.1 Katioonadsorpsie deur Grondkollofede

Behalwe in uitsonderlike gevalle het grondkollofede 'n netto negatiewe lading. Die oorsprong van die ladings kan soos volg saamgevat word: ²³⁻²⁵⁾

- i. Gebreekte bindings rondom die kante van strukturele eenhede het ongebalanseerde ladings tot gevolg.
- ii. Substitusies binne die kristalroosters, byvoorbeeld substitusie van aluminium vir silikon of van magnesium vir aluminium, veroorsaak 'n oorskot aan negatiewe ladings.
- iii. Waterstofione van blootgestelde hidroksielgroepe wat deel van die kristalrooster uitmaak, kan onder spesifieke toestande (byvoorbeeld hoë pH) deur ander katione vervang word.

Die grootte van die negatiewe ladings van verskillende tipes minerale verskil terwyl faktore soos traliedistorsie, deeltjiegrootte en blokkering van adsorpsieposisies die waardes van die katioonadsorbeer vermoëns beïnvloed.²⁶⁾ Waardes vir die katioonadsorbeer vermoëns van spesifieke tipes kleiminerale word gevolglik oor sekere gebiede aangegee.²⁷⁾ Die pH-afhanklikheid van die ladings is deur Schofield²⁸⁾ ondersoek.

Katione wat op die negatief gelaaide grondkollofede geadsorbeer word om elektriese neutraliteit te verseker, kan deur ander uitgeruil word. Hierdie uitruiling van geadsorbeerde katione hang nou saam met die aard van die adsorpsiekompleks. In hierdie verband noem Wiklander²⁹⁾ die volgende belangrike faktore wat 'n rol kan speel:

- i. die oppervlakladingsdigtheid of die adsorpsiekapasiteit van die grondkollofede wat veral die verspreiding van heterovalente ione beïnvloed;
- ii. die nie-eenvormigheid van die oppervlak en die volume-ladingsdigtheid van die kollofede;

- iii. die geometrie van ione ten opsigte van holtes in die mineraalstruktuur;
- iv. polarisasie-interaksie tussen die geadsorbeerde ione en die adsorpsie-oppervlak;
- v. vorming van ingewikkelde komplekse en ander tipes van bindings tussen sekere katione en organiese komponente in grond;
- vi. blokkering van adsorpsieposisies wat die adsorpsiekapasiteit verminder.

’n Oorsig van die historiese ontwikkeling van katioonadsorpsie is onder andere deur Kelley³⁰⁾ gegee. Die eerste resultate in hierdie verband is in 1850 deur Thompson en Way gepubliseer nadat hulle vasgestel het dat gronde katione kan uitruil. ’n Omvattende ondersoek na katioonadsorpsie, met spesiale verwysing na toestande in gronde, is deur Wiklander³¹⁾ onderneem. Hy,^{31,32)} asook Marshall,³³⁾ wys daarop dat dit dikwels gevind is dat die vervangingsorde van geadsorbeerde katione deur ander katione in oplossing, dieselfde is as vir die liotroopreeks (Hofmeister-reeks). Valensie en hidrasie is die belangrikste faktore. Dit stem ooreen met die empiriese reëls van Kumin en Meyers³⁴⁾ vir katioonuitruiling. In hierdie gevalle is die adsorpsie van katione suiwer elektrostaties want ’n klein divalente kation sal sterker geadsorbeer word as ’n groot monovalente een. In baie gevalle hang die orde van vervanging egter ook af van ’n hele aantal ander faktore soos eksperimentele toestande, katioonadsorbeervermoë, aard en konsentrasie van die vervangende en geadsorbeerde katione, aard van die anioon in oplossing en die tipe mineraal. Die aangehaalde outeurs kom dan tot die logiese gevolgtrekking dat daar geen definitiewe orde is vir die uitruiling van geadsorbeerde katione wat algemeen geldig is nie.

1.3.2 Modelle vir katioonadsorpsie en -uitruiling

Die adsorpsie van katione uit ’n verdunde elektrolietoplossing op ’n vaste stof kan, net soos by gasadsorpsie, fisies of chemies van aard wees. Chemisorpsie word deur die vorming van ’n chemiese binding op die oppervlak van die vaste stof gekenmerk en gaan gepaard met ’n aansienlike energieverandering.³⁵⁾ By fisiese adsorpsie is min of geen aktiveringsenergie nodig nie, en die reaksie is gewoonlik maklik omkeerbaar. Die kragte verantwoordelik vir laasgenoemde tipe adsorpsie kan soos volg geklassifiseer word:³⁶⁾

- i. nie-polêre Van der Waals-aantrekking;
- ii. vorming van waterstofbindings;
- iii. vorming van kovalente bindings;
- iv. ioonuitruiling.

In teenstelling met die adsorpsie-isoterm van 'n gas waar die verband tussen die geadsorbeerde hoeveelheid gas per eenheidsmassa vaste stof aangegee word, is die adsorpsie-isoterm wat na die adsorpsie uit 'n oplossing verwys, 'n aanduiding van die verandering in konsentrasie in die oplossing.³⁷⁾ Volgens Meyers³⁸⁾ is adsorpsie op 'n kontakvlak tussen 'n vaste stof en 'n vloeistof die belangrikste maar terselfdertyd ook die mees komplekse adsorpsieverskynsel wat voorkom, veral wanneer die vloeistoffase uit 'n elektroliet bestaan. Die vorm van die isoterm is gewoonlik die L-tipe (Langmuir-tipe),³⁹⁾ waar al die adsorpsieposisies vir uitruiling deur ander ione beskikbaar is. Omdat die adsorpsiekragte swak is, kan ioonuitruiling maklik plaasvind.

Sedert die begin van hierdie eeu is verskillende modelle om katioonadsorpsie en -uitruiling in gronde mee te verklaar, reeds opgestel. Voor die ontwikkeling van sintetiese katioonuitruilers was die studie van katioonuitruiling hoofsaaklik tot grondkundiges beperk. Navorsers het voortdurend probeer om die ewewigte in gronde met behulp van een of ander matematiese of grafiese verband wat min of meer algemeen geldig is, te beskryf. Met behulp van so 'n verband kon die katioonbesetting van 'n adsorpsiekompleks dan afgelei word uit gemete waardes vir die katioonkonsentrasies in die grondoplossing (die ewewigoplossing). Die baie vergelykings wat afgelei en in 'n mindere of meerdere mate prakties toegepas is, dui op die problematiese aard van die reaksies.

Naas die oorspronklike publikasies is oorsigte van die katioonuitruilvergelykings wat op gronde toegepas is, gepubliseer.⁴⁰⁻⁴³⁾ Na aanleiding daarvan is die volgende indeling gemaak op grond van die teorieë waarop die afleidings berus.

- i. Die empiriese adsorpsie-isoterme van Freundlich en Langmuir is in effens gewysigde vorm deur Wiegner en Jenny, en Vageler, op gronde toegepas. Hierdie vergelykings wat uit eksperimen-

tele waarnemings afgelei is, is gebaseer op die aanname dat katioonadsorpsie as gevolg van katioonuitruiling deur 'n algebraiese vergelyking voorgestel kan word. Dit het beperkte toepasbaarheid, want die konstantes van die vergelykings het geen spesifieke betekenis in terme van die eienskappe van die uitruiler nie.

- ii. Die massawerkingsbeginsel kan as toepasbaar op alle chemiese prosesse beskou word, aangesien dit op die wet van behoud van energie gebaseer is. Navorsers soos Kerr en Vanselow se vergelykings berus op hierdie grondslag. Die vergelykings bevat die aanname dat die geadsorbeerde ione en ione in oplossing definieerbaar en eksperimenteel bepaalbaar is. Hiervoor is in verskillende vergelykings konsentrasies, aktiwiteite of molfraksies gebruik.
- iii. Die vergelykings van Gapon, Jenny en Davis is uit kinetiese oorwegings afgelei en stem goed ooreen. In alle gevalle is die konstantes empiries bepaal.
- iv. Mattson het begin om die Donnan-membraanewewig op reaksies in gronde toe te pas. Navorsers soos Wiklander het ook baie aandag daaraan gegee. Hulle het 'n kolloïdale deeltjie met omringende diffuse dubbellaag as 'n mikro-donnan-sisteem beskou en 'n aanvaarbare verband tussen die aktiwiteite van geadsorbeerde katione en katione in oplossing afgelei. Hoewel daar geen membraan tussen die grondkolloïde en die grondoplossing is nie, stem die termodinamiese agtergrond van 'n Donnan-sisteem daarmee ooreen. Met behulp van eksperimentele gegewens is die toepassing van so 'n Donnan-sisteem op gronde onder spesifieke toestande bewys. Een van die vernaamste besware teen hierdie teorie is die aanname van 'n homogene ladingsverspreiding in die dubbellaag. Dit verskil te veel van die werklikheid.
- v. Onafhanklik van mekaar het Gouy en Chapman in 1910 die teorie van 'n verspreide dubbellaag op 'n gelaaide plat vlak ontwikkel. Die teorie kom daarop neer dat die konsentrasie teen-ione die hoogste is in die onmiddellike omgewing van 'n gelaaide plat vlak en dat dit aanvanklik vinnig maar later asimtoties verminder met vermeerdering van die afstand tussen die ione en die vlak. Hierdie teorie, saam met die uitbreiding van Stern wat daarop gemik is om ioondimensies ook in

berekening te bring, het verreweg die grootste praktiese toepassing in grondewewigte gevind. Die verspreiding van ione in die omgewing van 'n gelaaide plat vlak hang af van die mate waartoe die diffusiekrag van ione wat neig om van 'n hoër na 'n laer konsentrasiegebied te diffundeer, die elektrostatiese aantrekking tussen die vlak en die ione opponeer. Uitgaande van die veronderstelling dat kleideeltjies se oppervlak plat is, kon die model op verdunde grondsuspensies toegepas word. Die negatief gelaaide kleideeltjies word omring deur katione om elektriese neutraliteit te verseker. As gevolg van die termiese beweging van die katione in die grondoplossing is die katione oor 'n sekere afstand rondom die kleideeltjies versprei. Eriksson en Bolt het 'n matematiese vergelyking afgelei wat die verspreiding van mono- en divalente geadsorbeerde katione en die konsentrasie van hierdie katione in die grondoplossing as 'n funksie van die oppervlaklading van die uitruiler aantoon.

1.3.3 Oorsig van navorsing in verband met katione-adsorpsie en -uitruiling in grondfraksies

Soos reeds aangetoon, word die fyner grondfraksies as die aktiewe fraksie met betrekking tot katione-adsorpsie en -uitruiling in gronde beskou. Meesal word ook net die hoofsaaklik kolloïdale kleiminerale onder beskouing geneem. Dit is egter bekend dat nie-kleiminerale, veral in fyn verdeelde toestand, ook reaksies vertoon wat aan adsorpsie-eienskappe toegeskryf kan word.

Yster- en aluminiumoksiede en -hidroksiede lewer 'n bydrae tot die oppervlakladings van gronde.^{44,45)} In die meeste gevalle kom hierdie stowwe, wat gewoonlik amorf is, as oppervlakbedekkings van ander minerale voor. Dit kan egter ook selfstandig optree as negatief gelaaide kolloïede⁴⁶⁾ waarvan die grootte van die lading sterk pH-afhanklik is.^{47,48)} Indien dit dus in genoegsame hoeveelhede in gronde teenwoordig is, kan dit 'n invloed op die ewewigsreaksies uitoefen. Ver al ysteroksiede lewer 'n betekenisvolle bydrae tot die katione-adsorbeer vermoëns van gronde.^{44,45)}

Harmse¹⁸⁾ het vasgestel dat tekto-allofaan, indien dit in redelike hoeveelhede in die ligte mineraalfraksies van gronde voorkom,

katioonadsorbeer vermoëns van meer as 50 me/100 g van die fraksies kan gee.

Primêre minerale soos veldspate en mikas besit ook die vermoë om katione uit te ruil. Barshad⁴⁹⁾ het verskeie laagsilikate, onder andere biotiet, bestudeer en gevind dat die vervanging van kalium- en ammoniumione deur faktore soos deeltjiegrootte en roosterlading geaffekteer word. Mortland⁵⁰⁾ het vasgestel dat die spoed van kaliumvrystelling uit biotiet feitlik dieselfde is vir die fraksie kleiner as 0,05 mm (slikgrootte) as vir die fraksie tussen 0,10 en 0,25 mm (fynsandgrootte). Faktore soos soutkonsentrasie, temperatuur en tyd speel ook 'n rol. Volgens Keay en Wild⁵¹⁾ hang die snelheid van uitruiling van katione in vermikuliet met deeltjiegroottes van ongeveer 1 mm baie van die tipe katioon af.

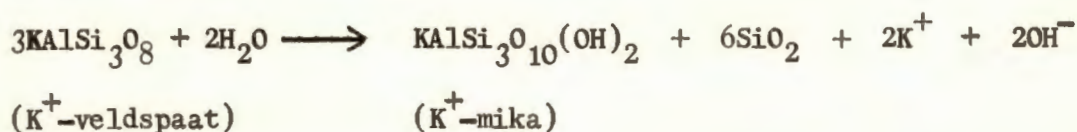
Reaksies van veldspate met water en ander oplossings is al deur enkele navorsers bestudeer. Nash en Marshall⁵²⁻⁵⁴⁾ het die oppervlakreaksies van fyn verdeelde veldspate in suur- en neutrale oplossings nagegaan en gevind dat katione in verskillende oplossings verskillend reageer. Ammoniumione word byvoorbeeld in sekere gevalle gefikseer. Die gevolgtrekking word dan gemaak dat die skynbare katioonadsorbeer vermoë van die minerale 'n funksie is van die tipe katioon wat gebruik is, met ander woorde, die mineraal het beide hoë en lae bindingsenergieë ten opsigte van katione. Beide die tipe mineraal en die katioon, veral die katioonradius, is van belang.

Breazeale en Magistad⁵⁵⁾ het katioonuitruiling in ortoklaas bestudeer. Hulle bevinding was dat die katioonadsorbeer vermoë grootliks beïnvloed word deur die chemiese aard van die materiaal en die deeltjiegrootte, met ander woorde die blootgestelde oppervlak van die deeltjies. Die katioonadsorbeer vermoë is ook pH-afhanklik en soortgelyk aan dié van sintetiese zeoliete.

Garrels en Howard⁵⁶⁾ wat muskowiet en andularia ('n kaliumveldspaat) ondersoek het, het aangetoon dat titrasies karakteristieke vertoon wat aan uitruilreaksies toe te skryf is. Hulle beskou 'n moontlike verklaring vir katioonuitruiling by veldspate as: "... a surface layer that grades from an outer portion that is structurally disrupted to an inner portion that retains the original silicate structure". In hierdie oppervlaklaag vind uitruiling van kalium- met

waterstof- of ander ione plaas. Nash en Marshall⁵³⁾ stel dit so:
 "This is the layer which provides, by dissociation into the solution phase, the cations of the electrical double layer".

In feitlik al bogenoemde gevalle is die reaksie bestudeer nadat die minerale in 'n balmeule fyngemaal is. Hierdie proses veroorsaak 'n groot verhoging in die kationadsorbeer vermoë.⁵⁷⁾ Afgesien van Breazeale en Magistad⁵⁵⁾ wat die verband tussen katione op die oppervlak van zeoliet en die katione in oplossing met behulp van Freundlich se adsorpsie-isoterm beskryf het, is geen poging aangewend om die waargenome reaksies aan 'n spesifieke model vir oppervlakadsorpsie toe te skryf nie. Soms lyk dit asof die reaksie eerder aan oplossing van die mineraal en nie aan kationuitruiling toegeskryf moet word nie, soos blyk uit die voorstelling van Garrels en Howard⁵⁶⁾ vir die reaksie tussen 'n kaliumveldspaat en water:



In feitlik al die gevalle is die resultate ook verkry waar met geïsoleerde minerale gewerk is by soutkonsentrasies wat baie hoër is as dié wat in gronde onder natuurlike toestand sal voorkom.

Kwarts word normaalweg as chemies onaktief beskou, maar in kolloïdale toestand besit dit onder spesifieke toestande ook oppervlakladings en kan dan katione adsorbeer.⁵⁸⁾

Kationadsorpsie en -uitruiling in kleiminerale is intensief bestudeer. Dit blyk uit die aantal modelvoorstellings met verskillende adsorpsievergelykings. Verskeie oorsigartikels met samevatende resultate is gepubliseer.^{59,60)}

Die modelvoorstelling wat die afgelope dekade of twee die meeste gebruik is, is die van 'n verspreide dubbellaag rondom 'n gelaaide plat vlak (Gouy-Chapman-teorie). Uit bogenoemde teorie het Eriksson⁶¹⁾ 'n vergelyking afgelei wat 'n verband tussen die verspreiding van geadsorbeerde mono- en divalente katione en die konsentrasie van die ooreenstemmende katione in die ewewigsoplossing aantoon. Die vergelyking, in die effens gewysigde vorm van Bolt,⁶²⁾ is:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma} = \frac{r}{\Gamma \sqrt{\beta}} \operatorname{bg} \sinh \frac{\Gamma \sqrt{\beta}}{r + 4v_c \sqrt{C^{2+}}} \quad (1)$$

waar Γ = oppervlakladingsdigtheid van uitruiler in me/cm^2

$\frac{\Gamma_1}{\Gamma}$ = fraksie van oppervlaklading geneutraliseer deur monovalente katione

$r = \frac{C^+}{C^{2+}} (\text{mole/l})^{\frac{1}{2}}$ met C^+ en C^{2+} die konsentrasies van mono- en divalente katione respektiewelik in die ewewigoplossing

$\beta = 1,06 \times 10^{15} \text{ cm/mmole by } 25^\circ\text{C}$

$v_c = \cosh \frac{ze\psi}{kT}$

ψ = potensiaal in die sentrale vlak halfpad tussen aangrensende kleideeltjies

k = Boltzmann-konstante

e = lading van 'n elektron

z = valensie van katione

T = absolute temperatuur

In die afleiding van die vergelyking is een van die vernaamste aanname dat met 'n ideale oplossing gewerk word.

Die aard van faktore wat kan veroorsaak dat ione in die verspreide dubbellaag van idealiteit afwyk, is deur Bolt⁶³⁾ aangedui. Hy het faktore soos polarisasie van ione, kort-afstand afstotende kragte tussen ione, coulombinteraksie tussen ione en diëlektriese versadiging ondersoek en gevind dat die faktore mekaar redelik balanseer indien die ladingsdigtheid op die oppervlak nie meer as ongeveer $2 \times 10^{-7} \text{ me}/\text{cm}^2$ is nie. Onder sulke toestande behoort die vergelyking dan betroubare resultate te lewer.

Vergelyking (1) is deur Lagerwerff en Bolt⁶⁴⁾ soos volg geskryf:

$$\frac{\gamma^+}{\gamma^{2+}} = \frac{S\Gamma^+}{S\Gamma^{2+}} = \frac{\frac{1}{\beta} bg \sinh \frac{\Gamma \sqrt{\beta}}{r + 4v_c \sqrt{C^{2+}}}}{\Gamma - \frac{r}{\sqrt{\beta}} bg \sinh \frac{\Gamma \sqrt{\beta}}{r + 4v_c \sqrt{C^{2+}}}} \times r \quad (2)$$

waar γ^+ en γ^{2+} = geadsorbeerde mono- en divalente katione in 2 me/g

S = soortlike oppervlak in m²/g

$\Gamma^+ + \Gamma^{2+} = \Gamma$ = oppervlakladingsdigtheid in me/cm²

Die Vergelyking soos hierdie is in die praktyk van min waarde omdat dit uit 'n hele aantal terme bestaan wat in die praktyk moeilik bepaalbaar is. Om prakties aanvaarbaar te wees moet 'n vergelyking uit eksperimenteel bepaalbare groothede soos konsentrasie bestaan. Indien versadiging met divalente katione meer as 40% is, is $r < 1$ en kan vergelyking (2) vereenvoudig word tot:⁶⁴⁾

$$\frac{\gamma^+}{\gamma^{2+}} = K_G \frac{c^+}{\sqrt{C^{2+}}} \quad (3)$$

waar K_G , wat 'n funksie van die oppervlaklading van die uitruiler is, feitlik konstant is onder toestande wat dikwels in gronde voorkom.

K_G word dikwels die Gapon-konstante genoem omdat dit ooreenstemming toon met die empiries afgeleide konstante van Gapon. Bolt⁶²⁾ en Bower⁶⁵⁾ het eksperimentele bewyse ter bevestiging van vergelyking (3) gelewer. Latere navorsers het die vergelyking dikwels as grondslag vir ewewigstudies in gronde gebruik.

1.4 MOTIVERING VIR ONDERSOEK

Die modelle wat vir katioonadsorpsie in gronde voorgestel is, is op katioonuitruiling gebaseer. So 'n uitruilreaksie kan soos volg voorgestel word:



waar R die adsorpsiekompleks is. Adsorpsie van katione deur kleiminerales vind plaas as gevolg van coulombaantrekkingskragte tussen die negatief gelaaiete kleiminerales en katione. Indien dit die geval is, behoort die aantrekking tussen 'n kleimineraal en katione slegs geaffekteer te word deur faktore soos valensie en hidrasie wat die elektrostatiese aantrekkingskrag beïnvloed. Dit sou ook beteken dat die adsorpsie van 'n spesifieke katioon op verskillende tipes uitruilers dieselfde moes wees. Dit is egter nie die geval nie. Omdat geen definitiewe orde van vervanging van geadsorbeerde katione op verskillende tipes kleiminerales as algemeen aanvaar kan word nie,^{31,33)} dui dit op bindingsenergieë wat nie alleen deur faktore soos valensie en hidrasie verklaar kan word nie.

Daar is eksperimentele bevestiging van verskille in bindingsenergieë, selfs op verskillende dele van dieselfde mineraal. Denny en Roy⁷³⁾ het bevind dat die bindingsenergie vir 'n spesifieke katioon groter is vir minerale met 'n groter ladingsdigtheid. Schofield en Samson⁷⁴⁾ se eksperimente lei tot die gevolgtrekking dat ladings op die kant- en basale oppervlakke van kaolieniet verskillend is. Dit stem ooreen met bevindings van Garrels en Christ⁷⁵⁾ dat waterstofione verskillende bindingsenergieë vir verskillende dele van beidelliet het, terwyl daar geen verskille vir kaliumione was nie. Fieldes en Schofield⁷⁶⁾ skryf die verandering in lading met verandering in pH toe aan spesifieke adsorpsieposisies wat ontstaan as gevolg van gebreekte valensbande van aluminiumione in tetraëdriese koördinasie. Vollediger bewyse vir variërende bindingsenergieë word deur Marshall⁷⁷⁾ in 'n oorsig gegee.

Vergelyking (3) wat, soos reeds aangedui, die mees algemeen gebruikte vergelyking is in studies wat verband hou met ewewigsreaksies in gronde, onderskei nie tussen verskillende bindingsenergieë van ione met dieselfde valensie nie. Wanneer konsentrasie vervang word deur aktiwiteit wat meer korrek is omdat die oplossings nie ideaal is nie, moet altyd van verhoudings van ionaktiwiteite gebruik gemaak word omdat die aktiwiteit van 'n enkele ionspesie nie bepaal kan word nie. Verder word geen voorsiening vir trivalente katione gemaak nie. Lagerwerff en Bolt⁶⁴⁾ het ook aangetoon dat die vergelyking net geldig is indien die versadiging met divalente katione meer as 40% is. As geheel gesien is die vergelyking dus toepasbaar indien aan die vooropgestelde vereistes voldoen word.

Ander faktore wat by die voorstelling van 'n negatief gelaaiide plat vlak buite rekening gelaat word, is die feit dat baie kleimineraale terselfdertyd katione en anione adsorbeer^{28,78)} en dat die kleimineraaloppervlak, as gevolg van die werklike struktuur,⁷⁹⁾ nie 'n matematiese plat vlak met 'n homogene ladingsverspreiding is nie. Indien die aantrekking tussen die anione en die kleimineraaloppervlak suiwer elektrostatis is, sal bogenoemde faktore interaksies veroorsaak wat nie altyd buite rekening gelaat kan word nie.

Te midde van heelwat onverklaarbare resultate en selfs vergesogte meganismes vir adsorpsie van katione, lyk dit asof een gemeenskaplike model na vore tree. Dit is 'n adsorpsiemeganisme wat elektrostatis, chemies of fisies kan wees, maar waarin daar in alle gevalle sprake van 'n meetbare adsorpsiekapasiteit is. Ongeag die tipe binding wat gevorm word, kan die bindingsenergie van die "verbinding" tussen 'n katioon en 'n adsorpsiekompleks weergegee word deur middel van 'n "dissosiasiekonstante". In die geval van fisiese adsorpsie beteken dit ook dat adsorpsie van 'n spesifieke ioon nie gepaard hoef te gaan met die uitruiling van 'n ander geadsorbeerde ioon nie. Die totale adsorpsiekapasiteit vir katione word weergegee deur die katioon-adsorbeervermoë.

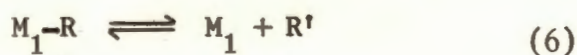
Baie van die adsorpsiestudies wat op uitruilewewigte gebaseer is, gaan van 'n homo-ioniese adsorbent, soos 'n spesifieke kleimineraal, uit. In werklikheid is grond 'n multikomponente vaste fase waarvan 'n enkele komponent ook kompleks kan wees in dié sin dat dit verskillende "verbindinge" met dieselfde katioon kan vorm.^{75,76)} Bolt, e.a.⁸⁰⁾ het tot die gevolgtrekking geraak dat die illiet wat hulle bestudeer het, drie verskillende tipes adsorpsieposisies vir kaliumione het. Afgesien hiervan bevat 'n natuurlike grond ook 'n verskeidenheid van geadsorbeerde katione en anione wat die hele studie van uitruilewewigte kompliseer.

Met betrekking tot grond word gewoonlik aanvaar dat die kleifraksie die oorheersende rol speel. Waar die persentasie klei egter baie laag is, kan die teenwoordigheid van sand moontlik 'n belangrike uitwerking op die adsorpsie-eewig tussen die grondoplossing en die vaste fase hê. Selfs indien die sand geen adsorpsiekapasiteit het nie, kan dit 'n verdunnings-effek hê deurdat die ladingsdigtheid op die vaste fase verlaag word. Dit kan ook 'n bydrae deur middel van die Van der Waals-adsorpsie lewer wat nie meer verwaarloosbaar is nie.

1.5 VOORGESTELDE ADSORPSIEMEGANISME VIR KATIONE

Veronderstel 'n adsorbent R met 'n totale adsorpsiekapasiteit vir katione (katioonadsorbeer vermoë) van R_T . 'n Katioon M_1 is op die adsorbent geadsorbeer. Die gedeelte van R_T wat nie met M_1 verband hou nie, is R' . Dus: $R_T = M_1-R + R'$ (5)

Indien ewewig ingestel is tussen die geadsorbeerde katione en katione in 'n verdunde oplossing wat met die adsorbent in kontak is, kan die ewewigstoestand soos volg voorgestel word:



$$\text{Hieruit volg: } K_1 = \frac{M_1 \times R'}{M_1-R} \quad (7)$$

waar K_1 die "dissosiasiekonstante" van M_1-R is.

Alle terme is in konsentrasie-eenhede, dus word geen vierkantige hakies as 'n aanduiding vir konsentrasie gebruik nie.

Uit (6) en (7) kan die volgende vergelyking afgelei word:

$$M_1-R = R_T \times \frac{M_1}{M_1 + K_1} \quad (8)$$

In omgekeerde vorm

$$\frac{1}{M_1-R} = \frac{K_1}{R_T} \times \frac{1}{M_1} + \frac{1}{R_T} \quad (9)$$

is dit die vergelyking van 'n reguit lyn wat verkry word as $\frac{1}{M_1-R}$

grafies teenoor $\frac{1}{M_1}$ uitgestip word. Uit die helling $\frac{K_1}{R_T}$ kan K_1 bere-

ken word indien die y-afsnit $\frac{1}{R_T}$ bekend is.

1.6 DOEL VAN ONDERSOEK

Die vernaamste doelstelling van hierdie ondersoek is om die geldigheid van die voorgestelde adsorpsiemeganisme eksperimenteel te toets deur die konstantheid van K_1 vas te stel indien verskillende konsentrasies van 'n

spesifieke katioon (M_1) by 'n adsorbent (R) gevoeg word. Die voorgestelde adsorpsiemeganisme is eenvoudig en bevat groothede wat maklik eksperimenteel bepaalbaar is. Verder hou dit die voordeel in dat 'n enkele katioonspesie bestudeer kan word. Geen spesifieke adsorpsiekragte tussen die katioon en die adsorbent word gepostuleer nie. Omdat die sandfraksie as die eenvoudigste adsorpsiekompleks van 'n grond beskou word en as sodanig nog baie min bestudeer is, is besluit om dit as adsorbent (R) te gebruik. Kalium is as katioon (M_1) gebruik.

Die tweede aspek wat ondersoek is, is die invloed wat kaliumadsorpsie deur die sandfraksie op die adsorpsie-ewewig in grond as geheel het onder toestande wat met dié in die natuurlike staat vergelykbaar is.

HOOFSTUK 2

M A T E R I A A L E N M E T O D E S

2.1 ANALITIESE METODES

2.1.1 Ontledings vir grondkarakterisering

2.1.1.1 Tekstuur

Die tekstuur van die gronde is volgens die metode van Loxton⁸¹⁾ bepaal.

2.1.1.2 Elektriese weerstand

Die elektriese weerstand is op 'n pasta van die grond wat met gedistilleerde water versadig is, bepaal. Die bepaling is met 'n weerstandsmeter (Industrial Instruments, Type RC) gedoen nadat die pasta vir 30 minute gestaan het.

2.1.1.3 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ en $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$

Die pH's van die gronde in gedistilleerde water en in 0,01 M CaCl_2 -oplossing is met 'n Beckman Expandomatic pH-meter met glas- en kalomelelektrodes bepaal. Die bepaling is uitgevoer in suspensies waarin die massaverhoudings van grond tot oplossing (gedistilleerde water of 0,01 M CaCl_2 -oplossing) 1:1,5 is. Volgens Schofield en Taylor⁸²⁾ is die mees bevredigende waarde vir grond-pH dié wat in 'n 0,01 M CaCl_2 -oplossing bepaal is. Hierdie konsentrasie is ongeveer ekwivalent aan die totale elektrolietkonsentrasie van die grondoplossing. Verdunning van die grondoplossing, wat saam met faktore soos oplosbare soute en kontakpotensiale die pH's van gronde kan beïnvloed,⁸³⁾ speel dan nie so 'n groot rol nie.

2.1.1.4 Organiese materiaal

Organiese materiaal is volgens die Walkley-Black-metode vir organiese koolstof⁸⁴⁾ bepaal. As indikator is bariumdifenielamiensulfonaat gebruik en die titrasie is met ferro-ammoniumsulfaat uitgevoer. Die totale hoeveelheid organiese materiaal is verkry deur die persentasie koolstof met die Van Bemmelen-faktor (1,724)⁸⁵⁾ te vermenigvuldig.

2.1.1.5 Meganiese analise (korrelgrootte-verspreiding)

Die pipet-metode is vir die meganiese analise van gronde gebruik.⁸⁶⁾

2.1.1.6 Vry ysteroksiede

Vry ysteroksiede wat in die gronde aanwesig is, is bepaal volgens die metode soos beskryf deur Olsen.⁸⁷⁾

2.1.1.7 Amorfe aluminosilikate

Na ekstraksie met 0,5 M NaOH⁸⁸⁾ is silikone spektrofotometries as silikomolibdaat bepaal⁸⁹⁾ en aluminium spektrofotometries as die sout van aurientrikarboksiesuur (aluminon).⁹⁰⁾

2.1.2 Bepaling van kationadsorbeer vermoë (KAV) en geadsorbeerde katione

2.1.2.1 Bepaling van die kationadsorbeer vermoë

Die metode soos beskryf deur Le Roux⁹¹⁾ is met effense wysigings gebruik. Hierdie metode is gebaseer op die metode van Tucker⁹²⁾ waarin van 'n 0,2 M NH_4Cl -oplossing gebruik gemaak word om die adsorpsiekompleks met NH_4^+ te versadig. Omdat die NH_4Cl -oplossing nie 'n buffer is nie, vind die bepaling by die grond-pH plaas. Die wasproses wat normaalweg gebruik word om die versadigingsoplossing mee uit te was en wat 'n bron van baie foute kan wees,^{93,94)} word heeltemal uitgeskakel.

'n Spesifieke hoeveelheid monster (5 g grond of 2,5 g indien die sandfraksie verwyder is) is in vooraf geweegde politeen-

sentrifugeerbuisse afgeweeg, 75 ml 0,2 M NH_4Cl -oplossing bygevoeg en vir 16 uur geskud (Griffen Silent Shaker). Daarna is die suspensies vir 3 minute teen 2 500 omwentelinge per minuut gesentrifugeer (M.S.E. Soil Centrifuge) en die helder bovloeistowwe gedekanteer voordat die prosedure nog twee keer met 50 ml 0,2 M NH_4Cl en skudperiodes van 2 uur herhaal is. Die bovloeistowwe is bymekaar gevoeg en gehou vir katioonbepalings. Deur die sentrifugeerbuisse met nat sediment te weeg, is die hoeveelheid NH_4Cl -oplossing teenwoordig in die nat sediment, bepaal. Om die geadsorbeerde ammoniumione te verplaas, is die skud- en sentrifugeerproses met 50 ml 1 M KCl -oplossing herhaal. Dieselfde skudperiodes as tevore is gebruik. Met behulp van Kjeldahl-distillasie is die totale hoeveelheid ammoniumione bepaal nadat die verskillende bovloeistowwe bymekaar gevoeg is. Deur die presiese konsentrasie ammoniumione in die oorspronklike NH_4Cl -oplossing ook te bepaal, kon korreksies vir die ammoniumione in die nat sediment aangebring word. Die verplaasde ammoniumione verteenwoordig die KAV van die monster.

2.1.2.2 Bepaling van katione

Natrium en kalium is vlamfotometries en kalsium en magnesium atoomabsorpsiemetries bepaal. Bepalings in die verskillende oplossings wat gebruik is, is direk of na geskikte verdunnings gedoen. In die geval van geadsorbeerde katione wat met NH_4Cl -oplossing geëkstraheer is, is die NH_4Cl -oplossing drooggedamp en sterk verhit om sublimasie van die NH_4Cl te veroorsaak. Die residu is in 5 ml 10% HCl -oplossing opgelos en tot 'n geskikte volume verdun. Vollediger besonderhede van hierdie bepaling word in paragraaf 2.4 gegee saam met 'n bespreking van die noukeurigheid van die bepaling onder die omstandighede wat van toepassing was.

2.2.1 Grondmonsters

Gronde wat verteenwoordigend is van sommige van die vernaamste grondtipes⁹⁵⁾ in die Noordoos-Oranje Vrystaat, Suidoos- en Suidwes-Transvaal is ondersoek. Ten minste twee monsters op verskillende dieptes is in elke profielgat geneem. Enkele besonderhede van die grondmonsters word in tabel 2.1 gegee terwyl grondkarakteristieke volgens die ontledings van paragraaf 2.1 in tabel 2.2 gegee word.

2.2.2 Voorbereiding van grondmonsters

Al die monsters is in die lug gedroog en dan deur 'n 2 mm sif gegooi om deeltjies groter as 2 mm te verwyder. Groot aggregate is met die hand fyngedruk. 'n Paar monsters wat baie kleierig is, het met lugdroging te hard geword om met die hand fyn genoeg gebreek te word om deur die sif te gaan. Hierdie monsters is weer met water aangeklam en in 'n vriesdroogapparaat gedroog. Daarna kon dit met gemak met die hand fyngedruk word. Die ontledings vir grondkarakterisering is op hierdie monsters gedoen.

Ter wille van groter eenvormigheid is alle deeltjies groter as 0,5 mm in die verdere studie buite rekening gelaat. Die monsters wat vir die adsorpsiestudies gebruik is, is dus net dié gedeelte van die grond wat kleiner as 0,5 mm is. Dit is verkry deur droë sifting van die monsters met 'n 0,5 mm sif (Endicott maas no 35). Hierdie monsters sal as "grond" beskryf word.

2.2.3 Skeiding van grondfraksies

Die adsorpsiestudies met die sandfraksies van die verskillende gronde is gedoen op monsters met deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05 mm. Dit sluit dus medium, fyn en baie fyn sand in (tabel 1.1), maar sal as "sandfraksie" beskryf word. Hierdie fraksie is verkry deur droë sifting van die "grond" (fraksie kleiner as 0,5 mm) met 'n elektriese skudmasjien (Retac 3 D). Die "sandfraksie" bly op 'n 0,053 mm sif (Endicott maas no 270) agter. Die fraksie wat deur die sif gaan sal as "kleifraksie" beskryf word, hoewel dit deeltjies van sowel slik- as kleigrootte bevat.

TABEL 2.1

BESONDERHEDE VAN GRONDMONSTERS

Monster	Distrik	Plaas	Diepte (cm)	Horison*	Grondtipe*
1	Lichtenburg	Doornhoek	3-30	A	Rooibruin fersialitiese grond
2			30-90	B ₁	
3			90-150	B ₃	
4			150-200	B ₃	
5	Kroonstad	Barnato	3-38	A	Hoëveld pseudo-podzoliese grond
6			50-63	IIB ₂₁	
7			73-98	C _G	
8	Leslie	Blesbokspruit	3-20	A ₁₁	Vertisol Sensu Lato
9			20-50	A ₁₂	
10	Ficksburg	Dwarshoek	3-50	A	Eutrofiese rooibruingrond
11			50-100	B ₁	
12	Ficksburg	Caledonsdraai	3-47	A	Rooibruin fersialitiese grond
13			47-82	B ₁	
14	Ficksburg	Uniondale	3-40	A	Gesolidiseerde solonetsgrond
15			45-67	IIB _{22TNa}	
16	Potchefstroom	Mooibank	3-50	A	Eutrofiese rooibruingrond
17			82-120	B ₁₂	
18	Ventersdorp	Klipgat	3-35	A ₁	Rooibruin fersialitiese grond
19			35-76	A _C	

* Horisondifferensiasie en indeling in grondtipes ⁹⁵⁾ deur H.J. von M. Harmse.

TABEL 2.2

KARAKTERISTIEKE VAN GRONDMONSTERS

Monster	* Tekstuur	Korrelgrootte-verspreiding (%)				pH	CaCl ₂	Weerstand (ohm)	Organiese materiaal (%)	Vry yster=	Vry alumin=
		Growwesand	Fynsand	Slik	Klei					Water	oksiede (% Fe ₂ O ₃)
1	SaL	21,5	56,7	8,7	13,1	5,8	5,1	1350	0,54	1,7	3,40
2	SaL	22,6	51,1	10,5	15,8	6,1	5,3	1450	0,26	2,2	3,32
3	SaL	21,8	50,7	10,4	17,1	6,4	5,6	1550	0,18	2,3	3,75
4	KLSaL	19,4	51,4	10,7	18,5	6,2	5,5	2550	0,13	2,4	3,92
5	fSaL	12,1	69,1	7,9	10,9	6,1	5,4	1600	0,36	0,9	2,15
6	SaKlL	8,6	44,0	6,0	41,4	6,0	5,2	750	0,58	3,4	5,26
7	Kl	6,8	41,9	8,3	43,0	7,0	6,0	450	0,26	2,2	7,18
8	Kl	9,5	15,6	43,6	31,3	6,5	5,8	300	2,07	1,7	8,52
9	Kl	8,5	9,8	28,3	53,4	7,0	6,5	200	1,70	1,3	7,15
10	fSaL/L	3,3	46,4	13,2	37,1	6,0	5,4	1150	1,70	3,5	5,95
11	Kl	2,4	23,5	11,5	62,6	5,9	5,2	900	0,78	6,0	12,94
12	SaKlL	2,5	59,4	18,0	20,1	5,7	4,8	2650	0,87	6,0	8,98
13	SaKlL	0,8	30,1	32,9	36,2	6,1	5,2	1750	1,63	5,9	13,38
14	fSaKlL	6,4	43,4	37,0	13,2	6,1	5,0	2000	1,08	0,6	2,64
15	SaL	6,3	30,3	28,3	35,1	8,2	6,5	350	0,96	1,0	1,98
16	SaKlL	13,1	43,4	11,0	32,5	5,7	5,2	750	1,11	4,3	6,76
17	KlL	7,2	25,3	8,3	59,2	6,5	5,6	850	0,50	6,8	10,21
18	KlL	10,2	38,8	22,1	28,9	5,5	4,7	3900	0,72	4,3	5,88
19	KlL	10,7	33,7	21,5	34,1	5,3	4,5	5600	0,41	6,1	7,46

*f = fyn
 Sa= sand
 L = leem
 Kl= klei

2.2.3.1 Verwydering van slik- en kleideeltjies vanaf sanddeeltjies

Na die sifproses waarin die "sandfraksie" en die "kleifraksie" van mekaar geskei is, kleef daar nog slik- en kleideeltjies op die oppervlak van sanddeeltjies vas. Die slik- en kleideeltjies is verwyder deur dit met 'n Calgon-oplossing te dispergeer⁹⁶⁾ en die gedispergeerde deeltjies deur 'n 0,05 mm sif te was. Vir die adsorpsiestudies met die "sandfraksie" kon bogenoemde behandeling vir die verwydering van slik- en kleideeltjies nie gebruik word nie omdat probeer is om die toestande van die monsters so na as moontlik aan dié in die natuurlike staat te hou. Behandeling met Calgon lei tot volledige versadiging met natriumione en dit is nie wenslik nie. Soveel as moontlik van die slik- en kleideeltjies is verwyder deur die "sandfraksie" slegs herhaaldelik met gedistilleerde water te was.

Ongeveer 1 kg van die sandfraksie is in 'n tienliterfles met ongeveer 5 l gedistilleerde water geplaas en vir 1 uur met 'n skudmasjien (Gerhardt) geskud. Nadat die water gedekanteer en die sand gewas is totdat die waswater helder was, is die hele proses nog agt keer herhaal. Die hoeveelheid slik- en kleideeltjies wat daarna nog op die sanddeeltjies was, is bepaal,⁹⁶⁾ maar die monsters is net so gebruik.

2.2.4 Bepaling van ysteroksiede

Om vas te stel hoeveel ysteroksiede op die sanddeeltjies vaskleef, is die hoeveelheid ysteroksiede in die "sandfraksie" bepaal. Hiervoor is die metode van Van der Bank⁹⁷⁾ gebruik. Dit is 'n variasie van die metode van Aguilera en Jackson⁹⁸⁾ wat van natriumditioniet as reduceermiddel en natriumsitraat as kompleksermiddel gebruik maak.

2.3 ADSORPSIESTUDIES

Presiese hoeveelhede van die spesifieke monsters is in 100 ml politeensentrifugeerbuis afgeweeg, 50 ml oplossing bygevoeg en vir 16 uur geskud. 'n Skudperiode van 16 uur is gebruik omdat dit gerieflik was om die monsters

oornag te laat skud. In die geval van die grond is die suspensies na die skudperiode vir 5 minute teen 2 500 omwentelinge per minuut gesentrifugeer voordat die bovloei-stowwe gedekanteer is. In die geval van die sandfraksies was sentrifugering nie nodig nie en is die bovloei-stowwe eenvoudig afgefiltreer.

Na 16 uur is aanvaar dat ewewig reeds ingestel is want dit word normaalweg as 'n vinnige proses beskou.⁹⁹⁾ In die praktyk hang die tydperk nodig vir ewewigsinstelling af van faktore soos die tipe adsorbent en die aard en konsentrasie van katione en anione in die oplossing.^{50,51,100)} Malcolm en Kennedy¹⁰¹⁾ het die reaksiesnelhede in 'n aantal kleimineralen met spesifieke ioonelektrodes nagegaan en gevind dat die reaksietyd van die elektrodes soms die bepalende faktor kan wees. Indien dit die geval by kleimineralen is, behoort dit soveel te meer waar te wees vir die growwer grondfraksies.

Die katione in die bovloei-stowwe (ewewigsoplossings) is direk na filtrering of sentrifugering bepaal. Die eksperimentele bepaling van die geadsorbeerde katione kan egter probleme veroorsaak. Dieselfde metode as vir die bepaling van die KAV en geadsorbeerde katione kan gebruik word, maar dan moet korreksies vir die vasgevangene ewewigsoplossing in die sediment aangebring word. Dit bring addisionele skudperiodes mee wat die waardes kan affekteer indien die tydperk van ewewigsinstelling 'n invloed het.

As gevolg van bogenoemde moontlike probleme, is die geadsorbeerde katione bereken. Dit is soos volg gedoen:

- Veronderstel dat (i) die aanvanklike geadsorbeerde mono- en divalente katione γ_a^+ en γ_a^{2+} is;
- (ii) die hoeveelheid bygevoegde mono- en divalente katione C_1^+ en C_1^{2+} is;
- en (iii) die hoeveelheid mono- en divalente katione in die ewewigsoplossings C_2^+ en C_2^{2+} is.

Hieruit volg dat $(C_1^+ - C_2^+)$ en $(C_1^{2+} - C_2^{2+})$ die hoeveelheid katione is wat as gevolg van adsorpsie uit die oplossing verwyder is. Die totale hoeveelheid geadsorbeerde katione na ewewig is dan:

$$\gamma_e^+ = \gamma_a^+ + (C_1^+ - C_2^+)$$

en

$$\gamma_e^{2+} = \gamma_a^{2+} + (C_1^{2+} - C_2^{2+})$$

2.4 NOUKEURIGHEID VAN KATIOONBEPALING

In die beplande adsorpsiestudies is dit nodig om die katioonkonsentrasies noukeurig te bepaal. Die noukeurigheid van die metodes met die beskikbare apparaat is dus nagegaan.

2.4.1 Vlamfotometriese bepaling van natrium en kalium

Die vlamfotometriese bepaling is met 'n Zeiss M4Q-spektrofotometer met 'n vlambytoestel gedoen. 'n Suurstof-asetileenvlam is gebruik. Die emissielynen waarby die katioonkonsentrasies in die oplossings bepaal is, is 767 en 589 nm onderskeidelik vir kalium en natrium. In albei gevalle was die werksgebiede tussen 0 en 100 dele per miljoen (dpm).

Natrium- en kaliumbepalings op grondekstrakte word al baie lank op hierdie manier gedoen.¹⁰²⁻¹⁰⁴) Steurings as gevolg van die teenwoordigheid van ander katione kom voor, maar die resultate vergelyk goed met ander chemiese metodes indien die steurings geëlimineer is.^{105,106}) Afgesien van bepalinge in verband met gronde, wys Dean¹⁰⁷) op steurings wat algemeen by vlamfotometriese bepalinge voorkom. Dit geld veral die invloed van natriumione op die emissie-intensiteit van kaliumione indien laasgenoemde in lae konsentrasies voorkom.

Om vas te stel of steurings wat kan voorkom, sodanig is dat spesiale aandag daaraan bestee moet word, is herwinningstoetse op enkele grondekstrakte en drie sintetiese oplossings met ioonkonsentrasies ooreenstemmend met grondekstrakte, gedoen. Die metode en resultate word in paragraaf 2.4.3 bespreek.

2.4.2 Atoomabsorpsiemetriese bepaling van kalsium en magnesium

'n Hilger-Watts-atoomabsorpsiemeter met 'n gekombineerde kalsium/magnesium holkatodelamp is vir die bepaling van kalsium en magnesium gebruik. Hier is van 'n lug-asetileenvlam gebruik gemaak. Die absorpsie van straling deur kalsium- en magnesiumione is by 422,7 en 285,2 nm onderskeidelik bepaal. Die werksgebied vir kalsium was tussen 0 en 50 dpm en vir magnesium tussen 0 en 5 dpm.

Sedert 1955 toe Walsh¹⁰⁸⁾ die aandag van chemici pertinent op die analitiese toepassing van atoomabsorpsiespektra gevestig het, is die metode op 'n groot verskeidenheid monstermateriaal toegepas, meesal met dieselfde of hoër noukeurigheid as ander analitiese metodes.¹⁰⁹⁾ 'n Algemeen aanvaarde metode vir die atoomabsorpsiemetriese bepaling van kalsium en magnesium in grondekstrakte is deur David¹¹⁰⁾ gepubliseer. Hy voeg SrCl_2 (1 500 dpm in die toetsoplossing) by om steurings deur fosfaat-, aluminium-, silikaat- en sulfationen teë te werk. Bepalings kan dan selfs direk in die NH_4Cl -ekstrakte gedoen word.

Op dieselfde grondekstrakte en sintetiese oplossings wat vir die bepaling van kalium en natrium gebruik is, is herwinningstoetse vir kalsium en magnesium ook gedoen. Die resultate word in die volgende paragraaf bespreek.

2.4.3 Metode en resultate

Ammoniumchloriedekstrakte van vier verskillende grondmonsters is gemaak. Uit beskikbare eksperimentele gegewens¹¹¹⁾ is vasgestel van watter ordegroottes die konsentrasies van verskillende ione in grondekstrakte kan wees. Hieruit is benaderde maksimumkonsentrasies van ione in grondekstrakte opgestel (tabel 2.3)

TABEL 2.3

BENADERDE MAKSIMUMKONSENTRASIES VAN IONE TEENWOORDIG IN GRONDEKSTRAKTE¹¹¹⁾

Toon	Konsentrasie (dpm)	Konsentrasie na 20-voudige verdunning (dpm)
Kalsium	8500	425
Magnesium	4600	230

/..

Kalium	800	40
Natrium	1200	60
Yster	90	4,5
Aluminium	2400	120
Fosfaat	1100	55
Sulfaat	2000	100

In baie gevalle is 'n twintigvoudige verdunning van grondekstrakte nodig om die ioonkonsentrasies binne of naby die werksgebied van analitiese metodes te kry. Hierdie waardes wat ook in tabel 2.3 gegee word, toon dat natrium en kalium in sulke konsentrasies direk bepaalbaar is, maar dat vir kalsium en magnesium verdere verdunnings nodig is. Na aanleiding hiervan is die drie sintetiese grondekstrakte berei (tabel 2.4). Die katione is as chloriede bygevoeg terwyl die anione in die vorm van sure bygevoeg is.

TABEL 2.4

IOONKONSENTRASIES IN SINTETIESE GRONDEKSTRAKTE

Ioon	Ioonkonsentrasies (dpm)		
	Ekstrak I	Ekstrak II	Ekstrak III
Kalsium	400	50	400
Magnesium	200	200	50
Kalium	50	50	50
Natrium	50	50	50
Yster	10	10	10
Aluminium	100	100	100
Fosfaat	50	50	50
Sulfaat	100	100	100
Nitraat	100	100	100

Nadat die konsentrasies van kalium, natrium, kalsium en magnesium in die grondekstrakte en sintetiese grondoplossings bepaal is, is spesifieke hoeveelhede van standaardoplossings bygevoeg en die katioonkonsentrasies weer bepaal. Geen spesiale volumetriese apparaat is vir die bepalings gebruik nie. Die resultate sluit dus variasies wat normaalweg by roetine-bepalings te wagte is, in.

Die verdunnings van die oplossings was sodanig dat geen verdere verdunnings na byvoeging van die standaardoplossings nodig was nie, behalwe vir die magnesiumbepalings waar 'n verdere tienvoudige verdunning uitgevoer is. In die finale oplossings waarin kalsium en magnesium bepaal is, was 1 500 dpm SrCl_2 teenwoordig.

Die eksperimentele resultate asook die herwinning van bygevoegde katione in die standaardoplossings word in tabelle 2.5 tot 2.8 gegee. Dit toon dat die herwinning van toegediende katione soos volg varieer:

Natrium	-	94,5	tot	107,0 %
Kalium	-	97,5	tot	106,5 %
Kalsium	-	94,0	tot	105,0 %
Magnesium	-	95,0	tot	105,5 %

Hierdie waardes vergelyk goed met die herwinningspersentasies wat deur David¹¹⁰⁾ gevind is. Geen steurings wat 'n definitiewe verhoging of verlaging in die eksperimentele waardes van toegediende katione veroorsaak, is waargeneem nie.

Bogenoemde resultate toon dat kalium en natrium direk vlamfotometries bepaal kan word en dat die metode van David¹¹⁰⁾ bevestigende resultate lewer vir die atoomabsorpsiemetriese bepaling van kalsium en magnesium.

TABEL 2.5

HERWINNING VAN BYGEVOEGDE NATRIUMIONE IN NATUURLIKE EN SINTETIESE GRONDEK-STRAKTE

Monster	Volume ekstrak verdun tot 50 ml	Na ⁺ aanvankelijk tegenwoordig (dpm)	Na ⁺ bygevoeg (dpm)	Na ⁺ bepaald na byvoeging (dpm)	Herwinning van bygevoegde Na ⁺ (%)
Grond A	40	2,6	20	23,5	104,5
	40	2,6	40	42,0	98,5
Grond B	40	2,4	20	22,2	99,0
	40	2,4	40	40,3	94,7
Grond C	20	25,3	20	45,3	100,0
	20	25,3	40	64,0	96,7
Grond D	10	21,5	20	40,8	96,5
	10	21,5	40	60,2	96,7
Ekstrak I	25	27,6	10	38,3	107,0
	25	27,6	20	46,5	94,5
	25	27,6	40	67,3	99,2

TABEL 2.6

HERWINNING VAN BYGEVOEGDE KALIUMIONE IN NATUURLIKE EN SINTETIESE GRONDEK-STRAKTE

Monster	Volume ekstrak verdun tot 50 ml	K ⁺ aanvankelijk tegenwoordig (dpm)	K ⁺ bygevoeg (dpm)	K ⁺ bepaald na byvoeging (dpm)	Herwinning van bygevoegde K ⁺ (%)
Grond A	25	23,9	20	44,5	103,0
	25	23,9	40	65,0	102,7
Grond B	25	9,0	20	28,8	99,0
	25	9,0	40	48,5	98,7
Grond C	20	19,0	20	38,5	97,5
	20	19,0	40	60,2	103,0
Grond D	10	18,2	20	39,5	106,5
	10	18,2	40	59,5	103,2
Ekstrak I	25	30,5	10	40,5	100,0
	25	30,5	20	51,0	102,5
	25	30,5	40	71,0	101,2

TABEL 2.7

HERWINNING VAN BYGEVOEGDE KALSIUMIONE IN NATUURLIKE EN SINTETIESE GRONDEK-
STRAKTE

Monster	Volume ek- strak ver- dun tot 50 ml	Ca ²⁺ aan- vanklik teenwoor- dig (dpm)	Ca ²⁺ byge- voeg (dpm)	Ca ²⁺ bepaal na byvoe- ging (dpm)	Herwinning van bygevoegde Ca ²⁺ (%)
Grond A	2,5	8,3	20	29,3	105,0
	2,5	8,3	40	48,6	100,7
Grond B	5,0	16,0	20	36,0	100,0
	5,0	16,0	40	45,2	98,0
Grond C	2,0	8,5	20	28,5	100,0
	2,0	8,5	40	49,0	101,2
Grond D	1,0	9,8	20	30,5	103,5
	1,0	9,8	40	51,7	104,7
Ekstrak II	10	9,2	10	18,7	95,0
	10	9,2	20	28,0	94,0
	10	9,2	40	48,7	98,7

TABEL 2.8

HERWINNING VAN BYGEVOEGDE MAGNESIUMIONE IN NATUURLIKE EN SINTETIESE GROND-
EKSTRAKTE

Monster	Volume ek- strak ver- dun tot 50 ml	Mg ²⁺ aan- vanklik teenwoor- dig (dpm)	Mg ²⁺ byge- voeg (dpm)	Mg ²⁺ bepaal na byvoe- ging (dpm)	Herwinning van bygevoegde Mg ²⁺ (%)
Grond A	1,0	4,6	10	14,3	97,0
	1,0	4,6	20	24,7	100,5
Grond B	1,0	4,0	10	14,2	102,0
	1,0	4,0	20	24,3	101,5
Grond C	1,0	8,9	10	19,4	105,0
	1,0	8,9	20	30,0	105,5
Grond D	1,0	3,1	10	12,8	97,0
	1,0	3,1	20	23,9	104,0
Ekstrak III	1,0	5,9	10	9,5	95,0
	1,0	5,9	20	20,7	103,5

HOOFSTUK 3

KATIOON ADSORPSIE DEUR DIE SANDFRAKSIE VAN GROND

3.1 INLEIDING

Om die geldigheid van die voorgestelde adsorpsiemeganisme te ondersoek, is die "dissosiasiekonstante" K_1 van vergelyking (9) onder verskillende toestande bereken. Die sandfraksie van grond (die fraksie met deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05 mm) is as adsorbent gebruik.

Eerstens is K_1 bereken nadat K^+ -adsorpsie plaasgevind het uit verskillende konsentrasies van 'n oplossing met K^+ as enigste kation wat by die sandfraksies van twee gronde gevoeg is.

Vervolgens is die matematiese vergelyking wat vir die adsorpsiemeganisme opgestel is, uitgebrei om 'n tweede kation ook in te sluit. Hierdie vergelyking is eksperimenteel getoets deur K_1 te bereken nadat oplossings met Na^+ of Ca^{2+} as tweede kation saam met K^+ in adsorpsiestudies met die sandfraksies gebruik is.

3.2 ADSORPSIE VAN KALIUMIONE

Vergelyking (9) gee 'n verband tussen die konsentrasie geadsorbeerde katione en katione in die oplossing wat met 'n adsorbent in ewewig is. Beskou die sandfraksie van grond as die adsorbent wat met verdunde K^+ -oplossings in ewewig is. Die geadsorbeerde K^+ sal beïnvloed word deur die oplossing-konsentrasie, maar K_1 sal konstant bly indien die adsorpsiemeganisme geldig is.

3.2.1 Onderzoekprosedure

Die twee gronde met die hoogste sandpersentasies, monsters 1 en 5, is vir die ondersoek gebruik omdat daaruit die grootste hoeveelhede sandfraksies verkry kon word. Die sandfraksies is deur sifting van die kleifaksies geskei en met gedistilleerde water gewas om soveel as moontlik van laasgenoemde fraksies te verwyder (pa-

ragraaf 2.2.3). Besonderhede van die samestelling van hierdie sandfraksies word in tabel 3.1 gegee.

TABEL 3.1

SAMESTELLING VAN DIE SANDFRAKSIES VAN MONSTERS 1 EN 5

	Samestelling (%)	
	Monster 1	Monster 5
Kleifraksie	1,7	0,6
Ysteroksiede	1,5	1,9
*Kwarts	90,2	81,9
*Veldspaat (Ortoklaas)	2,9	6,8
*Tekto-allofaan	3,9	7,8
*Muskowiet	-	0,8

* Mikroskopies bepaal deur H.J. von M. Harmse na verwydering van die ysteroksiede en kleifrakasies.

Oplossings met verskillende K^+ -konsentrasies is uit dieselfde KCl-voorraadoplossing berei (tabel 3.2). Hoeveelhede van 50 ml van die oplossings is by 10 g van die sandfraksies gevoeg vir adsorpsiestudies.

TABEL 3.2

KALIUMKONSENTRASIES IN OPLOSSINGS VIR ADSORPSIESTUDIES MET SANDFRAKSIES

Oplossing	K^+ -konsentrasie (me/50 ml)
A ₁	0,120
A ₂	0,050
A ₃	0,025
A ₄	0,012

Alle bepalings is in duplikaat gedoen.

3.2.2 Resultate en bespreking

Die K^+ -konsentrasies in die ewewigsoplossings en die hoeveelheid geadsorbeerde K^+ word in tabel 3.3 gegee. Die geadsorbeerde K^+ is bereken uit die verskil in die K^+ -konsentrasie in die oplossings aan die begin en aan die einde.

Die adsorpsie-isoterme wat uit hierdie gegewens opgestel is, (figuur 3.1) is dieselfde vir albei monsters. Die isoterme is van die L-tipe.³⁹⁾ Dit beteken dat steeds meer K^+ geadsorbeer sal word indien die K^+ -konsentrasie in die oplossings progressief verhoog word.

Vergelyking (9) kan in terme van K^+ soos volg geskryf word:

$$\frac{1}{K^+-R} = \frac{K_1}{R_T} \times \frac{1}{K^+} + \frac{1}{R_T} \quad (10)$$

Die regressielyne van $\frac{1}{K^+-R}$ teenoor $\frac{1}{K^+}$ verskyn in figuur 3.2 saam met die korrelasiekoëffisiënte (r). Die waardes van R_T soos verkry uit die y-afsnitte van die lyne is 0,0210 en 0,0219 me/10 g respektiewelik vir monsters 1 en 5.

Die waardes vir die "dissosiasiekonstantes" (K_1) soos verkry uit die hellings van regressielyne is:

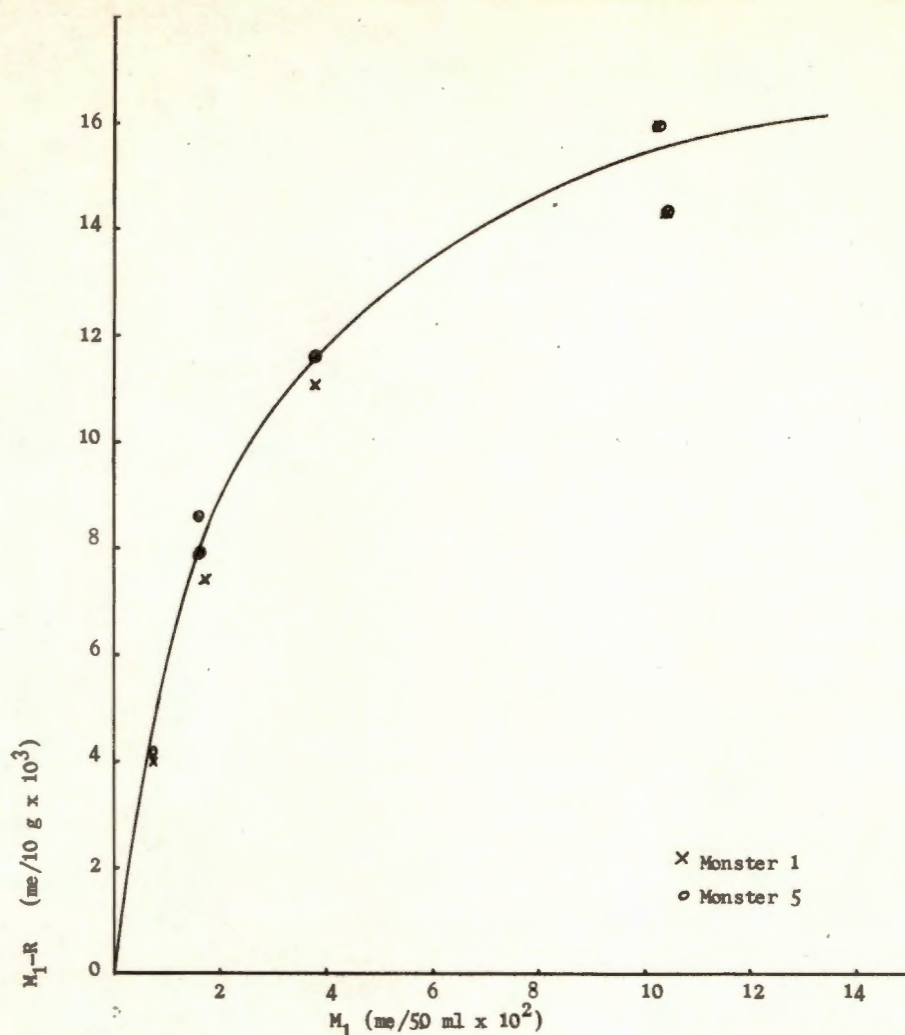
$$\begin{aligned} \text{Monster 1: } K_1 &= 3,24 \times 10^{-2} \text{ me/50 ml} \\ \text{Monster 5: } K_1 &= 3,19 \times 10^{-2} \text{ me/50 ml} \end{aligned}$$

K_1 is ook uit vergelyking (7) bereken nadat R' met behulp van vergelyking (5) gevind is. Hierdie gegewens word ook in tabel 3.3 gegee. Dit toon dat die variasie tussen duplikaatwaardes vir K_1 soms groter is as dié tussen verskillende behandelings. Die gemiddelde waardes van $3,41 \times 10^{-2}$ en $3,49 \times 10^{-2}$ me/50 ml vir monsters 1 en 5 respektiewelik, stem baie goed ooreen met dié wat grafies verkry is. K_1 kan dus as konstant beskou word sodat die adsorpsiemeganisme in hierdie stadium as geldig aanvaar kan word.

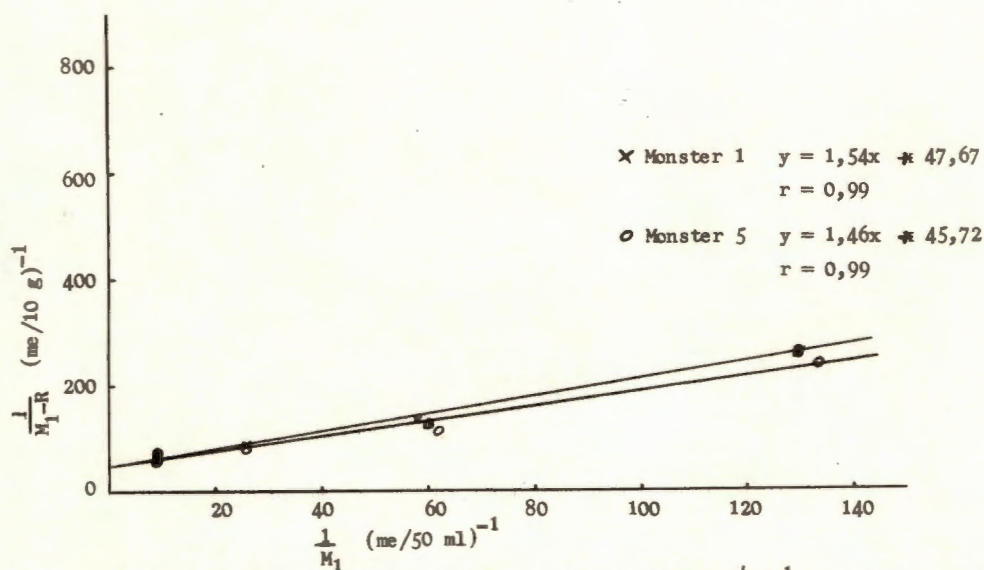
TABEL 3.3

BESONDERHEDE VAN K^+ -ADSORPSIE DEUR SANDFRAKSIES UIT OPLOSSINGS MET K^+ AS
ENIGSTE KATIOON

Monster	Oplos- sing	Geadsor- beerde K^+ M_1-R (me/10 g)	K^+ -konsentrasie in ewewigsoplos- sing M_1 (me/50 ml)	R' (me/10 g)	"Dissosiasie- konstante" K_1 (me/50 ml x 10^2)
1	A_1	0,0160	0,1029	0,0050	3,22
		0,0144	0,1045	0,0066	4,79
	A_2	0,0111	0,0382	0,0099	3,41
		0,0111	0,0382	0,0099	3,41
	A_3	0,0079	0,0166	0,0131	2,75
		0,0074	0,0171	0,0136	3,14
	A_4	0,0040	0,0077	0,0170	3,27
		0,0040	0,0077	0,0170	3,27
GEMIDDELD					3,41
5	A_1	0,0160	0,1029	0,0059	3,79
		0,0144	0,1045	0,0075	5,44
	A_2	0,0116	0,0377	0,0103	3,35
		0,0116	0,0377	0,0103	3,35
	A_3	0,0086	0,0160	0,0133	2,47
		0,0079	0,0166	0,0140	2,94
	A_4	0,0040	0,0077	0,0179	3,45
		0,0042	0,0074	0,0177	3,12
GEMIDDELD					3,49



FIGUUR 3.1 VERBAND TUSSEN GEADSORBEERDE K^+ (M_1-R) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSENTRASIE (M_1) IN OPLOSSING



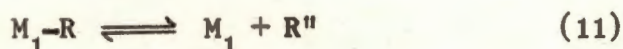
FIGUUR 3.2 VERBAND TUSSEN RESIPROKE VAN GEADSORBEERDE K^+ ($\frac{1}{M_1-R}$) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSENTRASIES ($\frac{1}{M_1}$) IN OPLOSSING

3.3 ADSORPSIE VAN KALIUMIONE IN TEENWOORDIGHEID VAN ANDER KATIONE

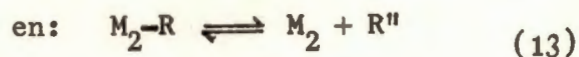
Indien 'n tweede kation wat geadsorbeer kan word saam met K^+ in die oplossing teenwoordig is, sal dit met K^+ kompeteer vir adsorptiewe binding deur die sandfraksie. Die hoeveelhede van elke kation wat geadsorbeer word, sal deur die bindingsenergie tussen die sandfraksie en die spesifieke kation bepaal word. Om hierdie aspek ook in te sluit, is die voorgestelde adsorpsiemeganisme verder uitgebrei.

Gestel twee monovalente katione M_1 en M_2 word op dieselfde adsorbent R met verskillende bindingsenergieë geadsorbeer. R_T is weer die totale adsorpsiekapasiteit vir katione terwyl R'' die gedeelte van R_T wat nie met M_1 of M_2 verband hou nie, voorstel.

By ewewig sal die volgende toestand verkry word:



$$\text{waarvoor geld: } K_1 = \frac{M_1 \times R''}{M_1-R} \quad (12)$$



$$\text{waarvoor geld: } K_2 = \frac{M_2 \times R''}{M_2-R} \quad (14)$$

Vir die sisteem as geheel geld:

$$R_T = M_1-R + M_2-R + R'' \quad (15)$$

Deur M_1-R en M_2-R uit (12) en (14) in (15) te vervang, word 'n uitdrukking vir R'' gekry wat na vervanging in (12) en (14) die volgende vergelykings gee:

$$\frac{1}{M_1-R} = \frac{K_1}{R_T} \times \frac{M_2 + K_2}{K_2} \times \frac{1}{M_1} + \frac{1}{R_T} \quad (16)$$

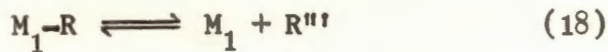
en

$$\frac{1}{M_2-R} = \frac{K_2}{R_T} \times \frac{M_1 + K_1}{K_1} \times \frac{1}{M_2} + \frac{1}{R_T} \quad (17)$$

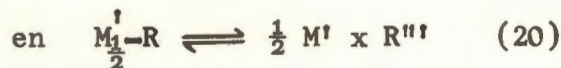
Die term M_2-R kom nie in vergelyking (16) voor nie en M_1-R kom nie in verge-

lyking (17) voor nie. Die adsorpsie van M_1 op R word dus nie deur M_2 -R beïnvloed nie. Die enigste faktore wat 'n rol speel is die konsentrasie van M_2 en die "dissosiasiekonstante" K_2 . Indien slegs een katioon (M_1) teenwoordig is, is $M_2 = 0$. Vergelyking (16) is dan identies aan vergelyking (9).

In die voorgestelde adsorpsiemeganisme word geen aanname oor die tipe adsorpsiekragte tussen die katioon en die adsorbent gemaak nie. Dieselfde vergelykings as tevore sal dus ook geld wanneer die tweede katioon divalent is. Indien die aantrekking tussen die katioon en die adsorbent wel elektrostaties is, word die volgende by ewewig gekry wanneer 'n divalente katioon (M') in plaas van 'n monovalente katioon (M_2) saam met M_1 geadsorbeer word:



$$\text{waarvoor geld: } K_1 = \frac{M_1 \times R'''}{M_1-R} \quad (19)$$



$$\text{waarvoor geld: } K_2 = \frac{M' \times R'''}{M_{\frac{1}{2}}'-R} \quad (21)$$

Vir die sisteem as geheel geld weer:

$$R_T = M_1-R + M_{\frac{1}{2}}'-R + R''' \quad (22)$$

Net soos tevore word dan gevind:

$$\frac{1}{M_1-R} = \frac{K_1}{R_T} \times \frac{\frac{1}{2} M' + K_3}{K_3} \times \frac{1}{M_1} + \frac{1}{R_T} \quad (23)$$

In die praktyk word met milli-ekwivalente in plaas van millimole gewerk, dus lewer die $\frac{1}{2} M'$ geen probleem nie. M_1 of M_2 dui die milli-ekwivalentkonsentrasie van 'n monovalente katioon aan en $\frac{1}{2} M'$ die milli-ekwivalentkonsentrasie van 'n divalente katioon.

Die voorgestelde adsorpsie van twee katione (M_1 en M_2 of M_1 en M') wat met verskillende bindingsenergieë op dieselfde adsorbent (R) geadsorbeer word, kan grafies met behulp van vergelykings (16) en (23) getoets word. Indien elke geadsorbeerde katioonspesie sy eie "dissosiasiekonstante" het,

sal slegs die hellings van die lyne verander as M_2 of M' verander. Dit is getoets deur die sandfraksies van die gronde met oplossings van verskillende K^+ - en Na^+ -konsentrasies of K^+ -en Ca^{2+} -konsentrasies te behandel en die adsorpsie van K^+ in elke geval vas te stel.

3.3.1 Onderzoekprosedure

Oplossings met dieselfde K^+ -konsentrasies as tevore maar met drie verskillende Na^+ - of Ca^{2+} -konsentrasies (tabel 3.4) is uit die onderskeie chloriedoplossings berei. K^+ -adsorpsie deur die sandfraksies van monsters 1 en 5 uit hierdie oplossings is ondersoek om die invloed van die ander katione op die adsorpsie van K^+ vas te stel.

Al die bepalinge is weer in duplikaat gedoen.

3.3.2 Resultate en bespreking

K^+ -konsentrasies in die oplossings na ewewig en die hoeveelheid geadsorbeerde K^+ in elke geval is weer soos voorheen bereken en bepaal. Die resultate word in tabel 3.5 gegee terwyl die K^+ -adsorpsie-isoterme in figure 3.3 tot 3.6 aangedui word.

Die adsorpsie-isoterme toon duidelik dat K^+ -adsorpsie afneem indien die oplossings ook Na^+ of Ca^{2+} bevat. Daar is dus 'n kompetisie tussen die katione vir adsorptiewe binding deur die sandfraksies. K^+ -adsorpsie word meer deur Ca^{2+} as deur Na^+ beïnvloed, met ander woorde die adsorpsie-energie van die sandfraksies vir Ca^{2+} is groter as vir Na^+ .

Vergelykings (16) en (23) verskil van vergelyking (9) slegs wat betref die hellings van die lyne wat gekry word as $\frac{1}{M_1 - R}$ en $\frac{1}{M_1}$ teenoor mekaar gestip word. Die hellings sal groter word as M_2 of $\frac{1}{2} M'$ groter word. Deur $\frac{1}{K^+ - R}$ en $\frac{1}{K^+}$ uit tabel 3.5 te bereken en dit teenoor mekaar te stip, word die regressielyne van figure 3.7 tot 3.10 gekry. Dit toon die hellingsveranderinge met verandering in Na^+ - of Ca^{2+} -konsentrasies baie duidelik. Die vergelykings van die lyne asook die korrelasiekoëffisiënte word in tabel 3.6 gegee. Die vergelykings van die regressielyne van figuur 3.2

TABEL 3.4

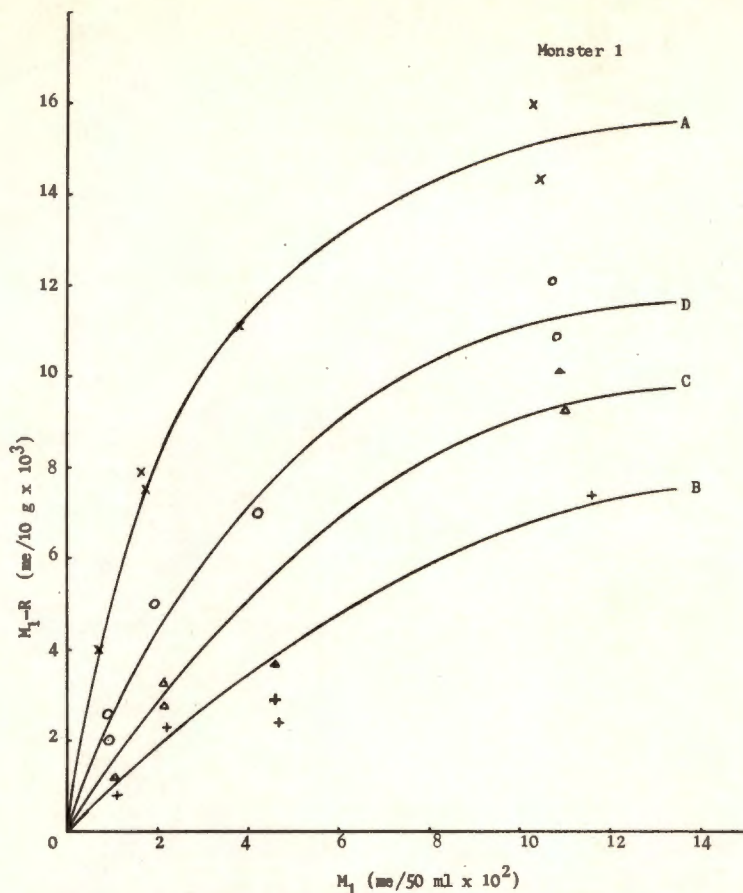
KATIOONKONSENTRASIES IN OPLOSSINGS VIR ADSORPSIESTUDIES MET SANDFRAKSIES

Oplossing	Katioonkonsentrasies (me/50 ml)			Totaal
	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	
B ₁	0,120	0,190		0,310
B ₂	0,050	0,190		0,240
B ₃	0,025	0,190		0,215
B ₄	0,012	0,190		0,202
C ₁	0,120	0,095		0,215
C ₂	0,050	0,095		0,145
C ₃	0,025	0,095		0,120
C ₄	0,012	0,095		0,107
D ₁	0,120	0,019		0,139
D ₂	0,050	0,019		0,069
D ₃	0,025	0,019		0,044
D ₄	0,012	0,019		0,031
E ₁	0,120		0,260	0,380
E ₂	0,050		0,260	0,310
E ₃	0,025		0,260	0,285
E ₄	0,012		0,260	0,272
F ₁	0,120		0,125	0,245
F ₂	0,050		0,125	0,175
F ₃	0,025		0,125	0,150
F ₄	0,012		0,125	0,137
G ₁	0,120		0,029	0,149
G ₂	0,050		0,029	0,079
G ₃	0,025		0,029	0,054
G ₄	0,012		0,029	0,041

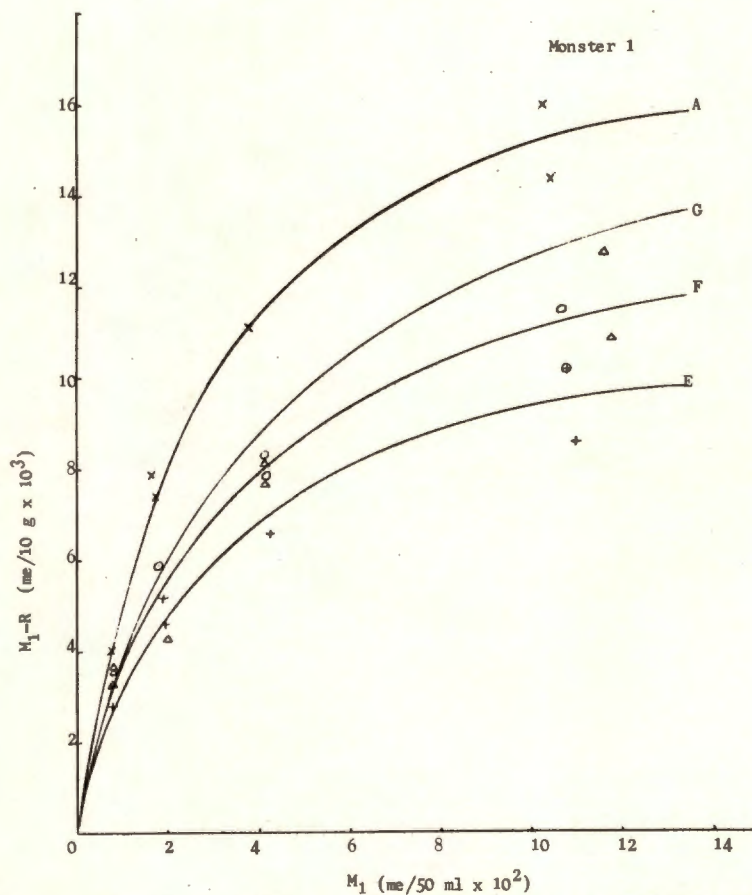
TABEL 3.5

K⁺KONSENTRASIES IN EWEWIGSOPLOSSINGS EN GEADSORBEERDE K⁺ OP SANDFRAKSIES NA K⁺ ADSORP= SIE UIT VERSKILLENDEN OPLOSSINGS

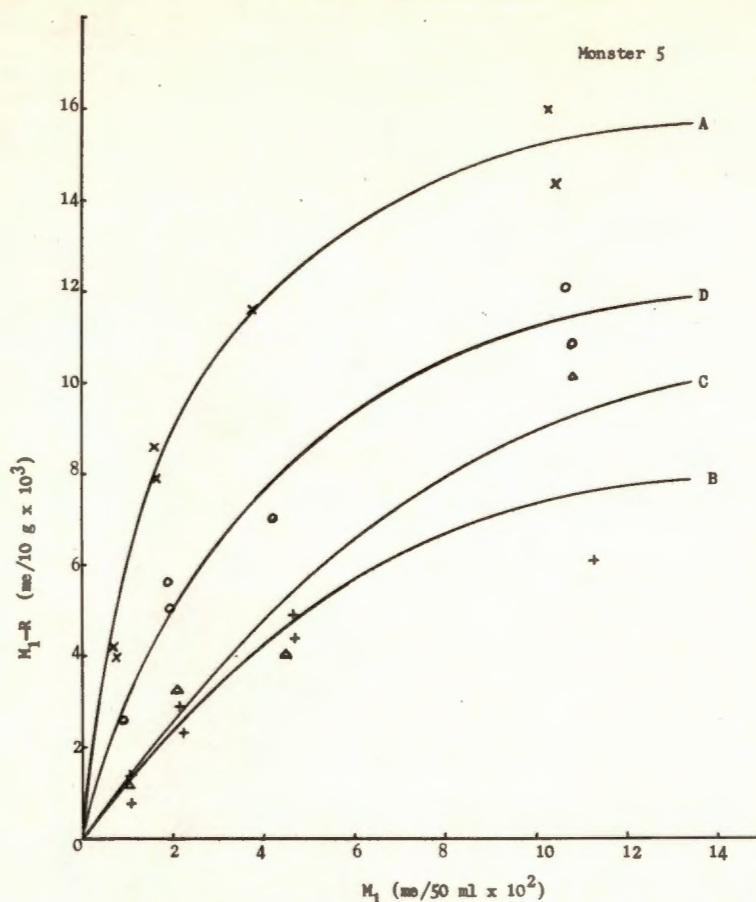
Oplossing	Monster 1		Monster 5	
	K ⁺ konsentrasie in ewewigsoplos= sing M ₁ (me/50 ml)	Geadsorbeerde K ⁺ M ₁ -R (me/10 g)	K ⁺ konsentrasie in ewewigsoplossing M ₁ (me/50 ml)	Geadsorbeerde K ⁺ (me/10 g)
B ₁	0,1116 0,1116	0,0074 0,0074	0,1129 0,1129	0,0061 0,0061
B ₂	0,0464 0,0469	0,0029 0,0024	0,0469 0,0464	0,0024 0,0029
B ₃	0,0223 0,0223	0,0023 0,0023	0,0223 0,0216	0,0023 0,0029
B ₄	0,0109 0,0109	0,0008 0,0008	0,0109 0,0102	0,0008 0,0014
C ₁	0,1087 0,1097	0,0102 0,0093	0,1087 0,1087	0,0102 0,0102
C ₂	0,0457 0,0457	0,0037 0,0037	0,0453 0,0457	0,0041 0,0041
C ₃	0,0212 0,0217	0,0033 0,0028	0,0212 0,0212	0,0033 0,0033
C ₄	0,0105 0,0105	0,0012 0,0012	0,0105 0,0105	0,0012 0,0012
D ₁	0,1068 0,1081	0,0121 0,0109	0,1068 0,1081	0,0121 0,0109
D ₂	0,0423 0,0423	0,0070 0,0070	0,0423 0,0423	0,0070 0,0070
D ₃	0,0196 0,0196	0,0050 0,0050	0,0189 0,0196	0,0056 0,0050
D ₄	0,0091 0,0096	0,0026 0,0020	0,0091 0,0091	0,0026 0,0026
E ₁	0,1103 0,1087	0,0086 0,0102	0,1087 0,1071	0,0102 0,0118
E ₂	0,0427 0,0427	0,0066 0,0066	0,0427 0,0422	0,0066 0,0072
E ₃	0,0193 0,0199	0,0052 0,0046	0,0205 0,0210	0,0041 0,0036
E ₄	0,0088 0,0088	0,0028 0,0028	0,0101 0,0095	0,0015 0,0022
F ₁	0,1061 0,1081	0,0128 0,0109	0,1052 0,1061	0,0137 0,0128
F ₂	0,0417 0,0412	0,0077 0,0082	0,0412 0,0412	0,0082 0,0082
F ₃	0,0202 0,0202	0,0043 0,0043	0,0202 0,0211	0,0043 0,0035
F ₄	0,0083 0,0090	0,0033 0,0037	0,0097 0,0095	0,0019 0,0022
G ₁	0,1074 0,1087	0,0115 0,0102	0,1074 0,1087	0,0115 0,0102
G ₂	0,0412 0,0417	0,0082 0,0077	0,0405 0,0405	0,0088 0,0088
G ₃	0,0182 0,0187	0,0059 0,0059	0,0187 0,0187	0,0059 0,0059
G ₄	0,0081 0,0081	0,0036 0,0036	0,0086 0,0086	0,0031 0,0031



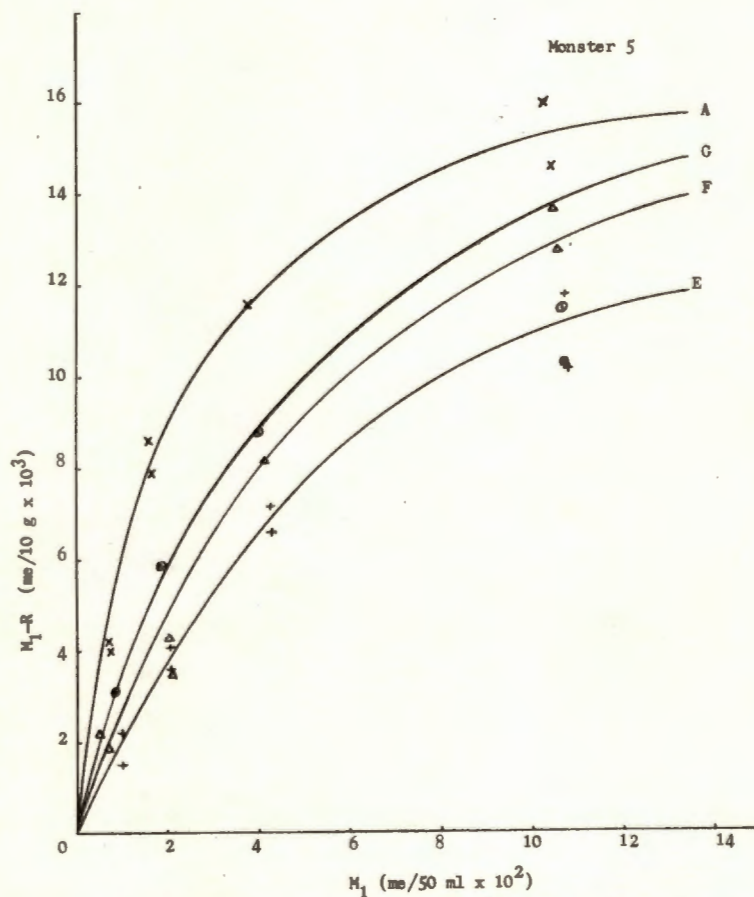
FIGUUR 3.3 VERBAND TUSSEN GEADSORBEERDE K^+ (M_1-R) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSEN-
TRASIE (M_1) IN VERSKILLENDE OPLOSSINGS
(oplossings A, B, C en D - tabelle 3.3 en 3.4)



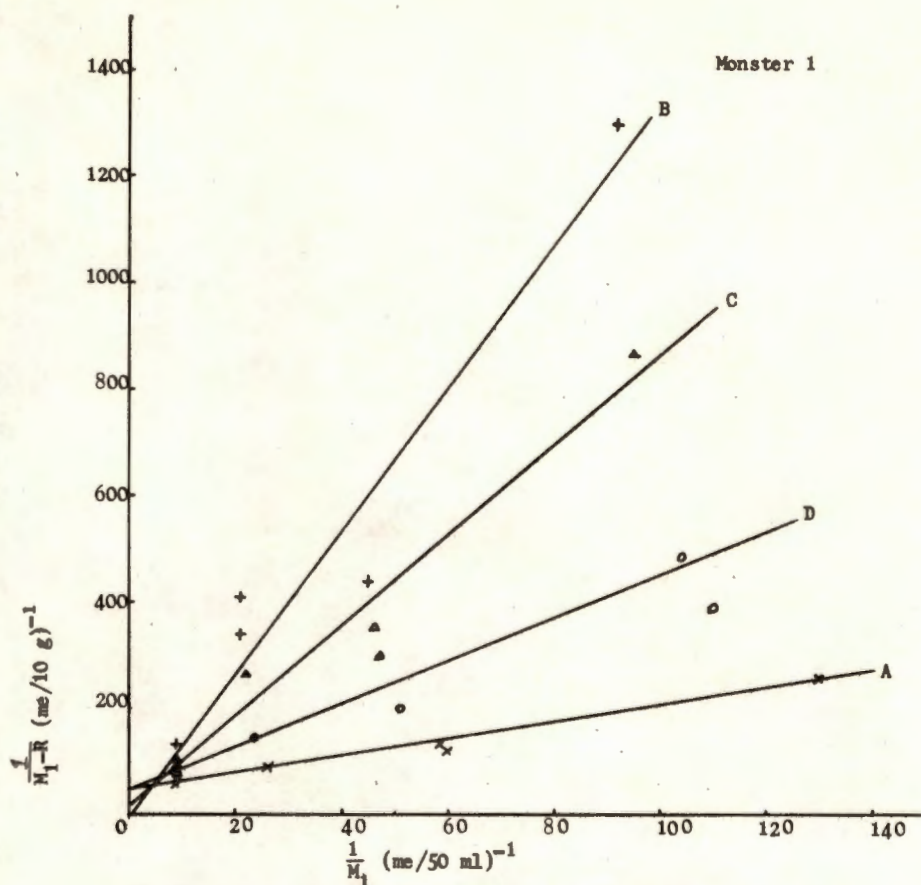
FIGUUR 3.4 VERBAND TUSSEN GEADSORBEERDE K^+ (M_1-R) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSEN-
TRASIE (M_1) IN VERSKILLENDE OPLOSSINGS
(Oplossings A, G, F, en E - tabelle 3.3 en 3.4)



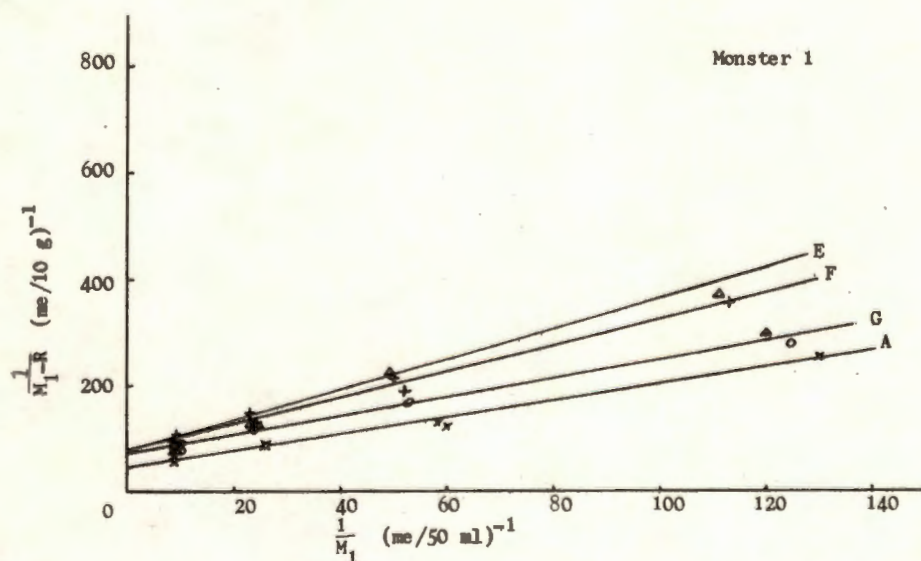
FIGUUR 3.5 VERBAND TUSSEN GEADSORBEERDE K^+ (M_1-R) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSENTRASIE (M_1) IN VERSKILLEND OPOSSINGS
(Oplossings A, B, C en D - tabelle 3.3 en 3.4)



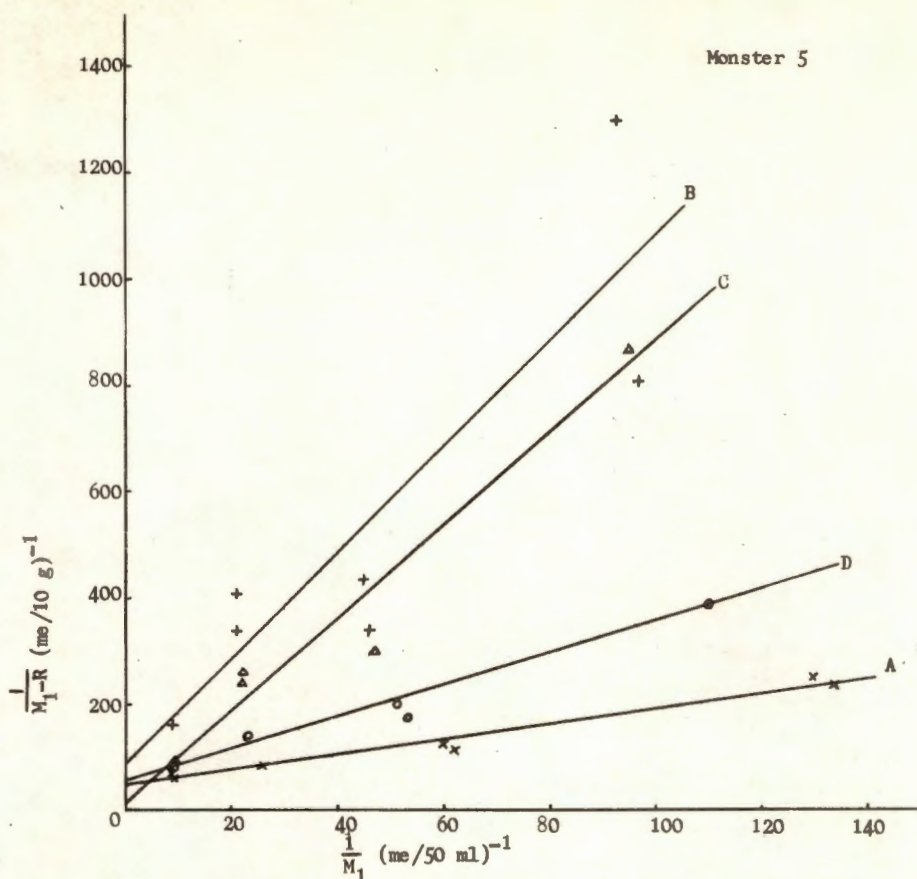
FIGUUR 3.6 VERBAND TUSSEN GEADSORBEERDE K^+ (M_1-R) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSENTRASIE (M_1) IN VERSKILLEND OPOSSINGS
(Oplossings A, C, F en E - tabelle 3.3 en 3.4)



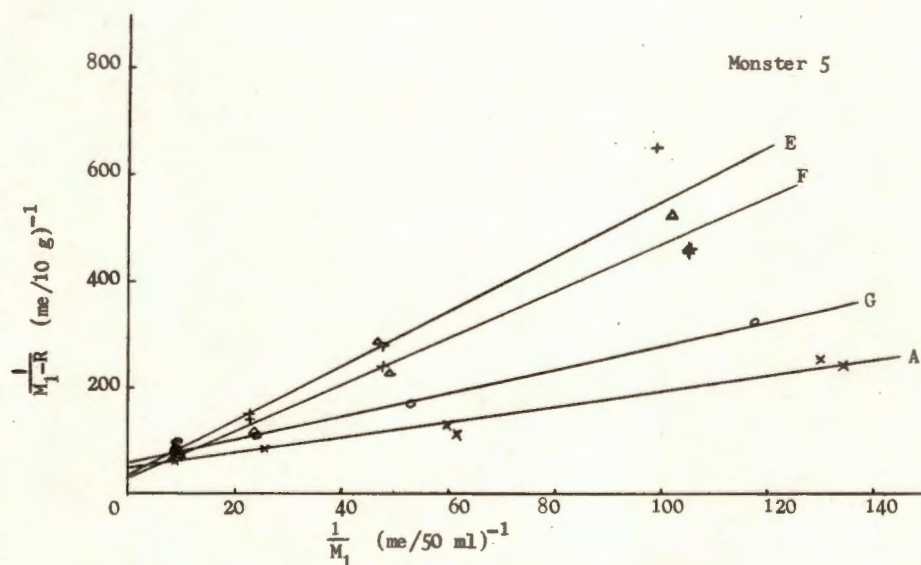
FIGUUR 3.7 VERBAND TUSSEN RESIPROKE VAN GEADSORBEERDE K^+ ($\frac{1}{M_1-R}$) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSENTRASIES ($\frac{1}{M_1}$) IN VERSKILLENDE OPLOSSINGS (Oplossings A, B, C & D - tabelle 3,3 en 3.4).



FIGUUR 3.8 VERBAND TUSSEN RESIPROKE VAN GEADSORBEERDE K^+ ($\frac{1}{M_1-R}$) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSENTRASIES ($\frac{1}{M_1}$) IN VERSKILLENDE OPLOSSINGS (Oplossings A, E, F en G - tabelle 3,3 en 3.4)



FIGUUR 3.9 VERBAND TUSSEN RESIPROKE VAN GEADSORBEERDE K^+ ($\frac{1}{M_1 - R}$) OP SANDFRAKSIES EN K^+ -KONSENTRASIES ($\frac{1}{M_1}$) IN VERSKILLEND OPOLOSSINGS (Oplossings A, B, C & D - tabelle 3,3 en 3.4)



FIGUUR 3.10 VERBAND TUSSEN RESIPROKE VAN GEADSORBEERDE K^+ ($\frac{1}{M_1 - R}$) OP SANDFRAKSIES EN K^+ KONSENTRASIES ($\frac{1}{M_1}$) IN VERSKILLEND OPOLOSSINGS (Oplossings A, E, F en G - tabelle 3,3 en 3.4)

TABEL 3.6

VERGELYKINGS VAN REGRESSIELYNE EN KORRELASIEKOEFFISIËNTE

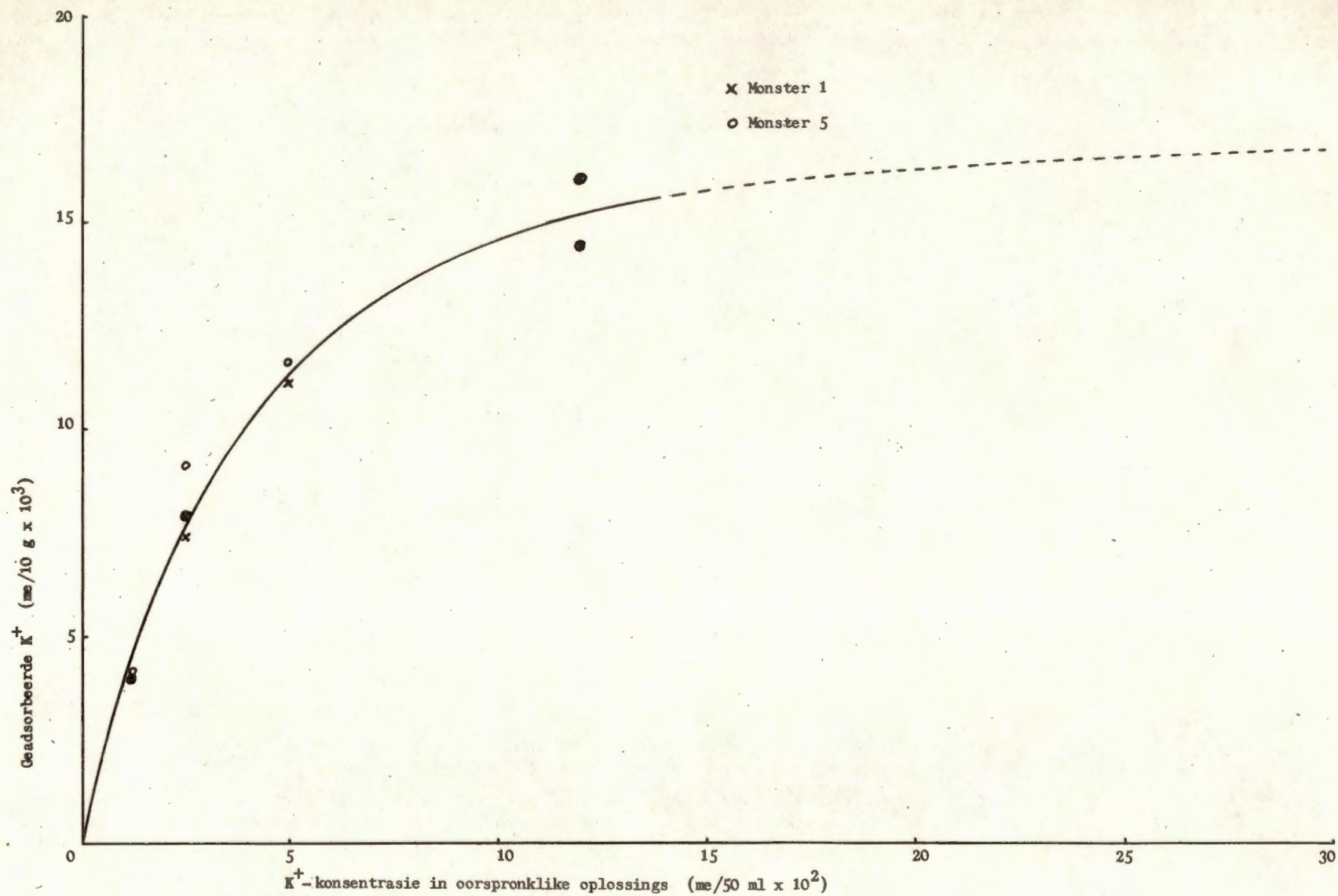
Monster	Lyn no.	Vergelyking van lyn	Korrelasie- koeffisiënt
1	A	$y = 1,54x + 47,67$	0,99
	B	$y = 13,57x - 5,23$	0,97
	C	$y = 8,54x + 23,14$	0,98
	D	$y = 3,53x + 48,41$	0,97
	E	$y = 2,34x + 88,75$	0,99
	F	$y = 2,30x + 79,97$	0,95
	G	$y = 1,59x + 82,93$	0,99
5	A	$y = 1,46x + 45,72$	0,99
	B	$y = 9,05x + 97,48$	0,85
	C	$y = 8,61x + 7,16$	0,97
	D	$y = 2,95x + 58,66$	0,99
	E	$y = 4,98x + 35,00$	0,94
	F	$y = 4,44x + 29,82$	0,98
	G	$y = 2,21x + 62,31$	0,99

en die korrelasiekoëffisiënte word ook ingesluit.

Volgens vergelyking (9), (16) en (23) moet die waardes van die y-afsnitte konstant wees afgesien van watter katione in die sisteem is. Statisties is daar geen beduidende verskil tussen die y-afsnitte van die regressielyne vir die twee monsters nie. Om betroubaar te wees by 'n waarskynlikheidsgrens van 5% moet die berekende F-waardes groter wees as die kritiese F-waarde van 2,34. Die berekende F-waardes vir monsters 1 en 5 is 1,17 en 0,30 respektiewelik. Die waarde van R_T vir 'n spesifieke sandfraksie kan dus as konstant aanvaar word. Die gemiddelde waardes vir R_T uit die regressievergelykings is respektiewelik 0,0192 en 0,0208 me/10 g vir monsters 1 en 5. Dit stem goed ooreen met die waardes van 0,0210 en 0,0219 me/10 g wat uit regressielyne van figuur 3.2 verkry is.

Afgesien van die konstantheid van R_T moet K_1 ook konstant wees indien die voorgestelde adsorpsiemeganisme korrek is. Dit kan egter nie uit vergelykings (16) en (23) bereken word nie, aangesien M_2 en K_2 asook M^1 en K_3 nie bekend is nie. 'n Ander moontlikheid is om K_1 uit vergelykings (12) en (19) te bereken, maar dan moet R'' en R''' bekend wees. Dit is nie die geval nie want M_2-R en M_2^1-R is nie bekend nie omdat geen Na^+ - of Ca^{2+} -bepalings gedoen is nie. Dit is egter moontlik om R'' en R''' benaderd vas te stel uit 'n adsorpsie-isoterm.

Figuur 3.11 toon die geadsorbeerde K^+ van die sandfraksies teenoor die beginkonsentrasie van K^+ in die oplossings wat slegs die een katioonspesie bevat het. Indien die adsorpsie-energieë tussen twee verskillende katione en die sandfraksie dieselfde is, sal die totale katione-adsorpsie by 'n spesifieke beginkonsentrasie dieselfde wees, ongeag watter katione teenwoordig is. Benaderde waardes vir geadsorbeerde Ca^{2+} en Na^+ is dus verkry deur te aanvaar dat hulle adsorpsie-energieë ten opsigte van die sandfraksies dieselfde is as vir K^+ . Die isoterm van figuur 3.11 dui dan die som van K^+-R en Na^+-R of K^+-R en $Ca^{2+}-R$ aan. Die benaderde waardes vir R'' en R''' is verkry deur die som van die geadsorbeerde katione by die beginkonsentrasies van K^+ plus Na^+ of K^+ plus Ca^{2+} (tabel 3.4) van die totale katione-adsorpsiekapasiteite van die sandfraksies (R_T) af te trek (tabel 3.7). Die waardes van R_T wat gebruik is, is die gemiddelde



FIGUUR 3.11 VERBAND TUSSEN GEADSORBEERDE K^+ OP SANDRAKSIE EN K^+ -KONSENTRASIE IN OORSPRONLIKE OPLOSSINGS.

TABEL 3.7

DISSOSIASIEKONSTANTES VIR K^+ -SANDFRAKSIE-"VERBINDINGS" EN BENADERDE WAARDES VIR R'' EN R''' *

Oplossing	Monster 1		Monster 5	
	R'' of R''' (me/10g)	Dissosiasiekonstante K_1 (me/50 ml x 10^2)	R'' of R''' (me/10 g)	Dissosiasiekonstante K_1^{**} (me/50 ml x 10^2)
B_1	0,0032 0,0032	3,62 3,62	0,0032 0,0032	7,40 7,40
B_2	0,0034 0,0034	4,16 5,08	0,0034 0,0034	8,21 6,72
B_3	0,0036 0,0036	2,72 2,72	0,0036 0,0036	4,27 3,28
B_4	0,0037 0,0037	3,95 3,95	0,0037 0,0037	6,13 3,28
GEMIDDELD		3,73		5,84
C_1	0,0036 0,0036	2,98 3,30	0,0036 0,0036	4,69 4,69
C_2	0,0044 0,0044	4,45 4,45	0,0044 0,0044	5,75 6,42
C_3	0,0049 0,0049	2,63 3,18	0,0049 0,0049	3,66 3,66
C_4	0,0053 0,0053	3,94 3,94	0,0053 0,0053	5,38 5,38
GEMIDDELD		3,61		4,94
D_1	0,0045 0,0045	3,44 3,87	0,0045 0,0045	4,68 5,26
D_2	0,0072 0,0072	3,87 3,87	0,0072 0,0072	4,83 4,83
D_3	0,0093 0,0093	3,33 3,33	0,0093 0,0093	3,41 3,96
D_4	0,0110 0,0110	3,57 4,90	0,0110 0,0110	4,13 4,13
GEMIDDELD		3,77		4,40
E_1	0,0030 0,0030	2,82 2,35	0,0030 0,0030	4,05 3,45
E_2	0,0032 0,0032	1,55 1,55	0,0032 0,0032	2,59 2,34
E_3	0,0033 0,0033	0,93 1,08	0,0033 0,0033	2,05 2,39
E_4	0,0033 0,0033	0,79 0,79	0,0033 0,0033	2,76 1,77
GEMIDDELD		1,48		2,68

TABEL 3.7

Oplossing	R" of R''' (me/10 g)	Dissosiasiekonstante K_1 (me/50 ml x 10^2)	R" of R''' (me/10 g)	Dissosiasiekonstante K_1 (me/50 ml x 10^2)
F ₁	0,0034 0,0034	2,16 2,58	0,0034 0,0034	3,23 3,48
F ₂	0,0040 0,0040	1,73 1,61	0,0040 0,0040	2,41 2,41
F ₃	0,0043 0,0043	1,64 1,64	0,0043 0,0043	2,40 3,08
F ₄	0,0045 0,0045	0,93 1,23	0,0045 0,0045	2,71 2,29
GEMIDDELD		1,69		2,75
G ₁	0,0043 0,0043	3,27 3,73	0,0043 0,0043	4,76 5,44
G ₂	0,0065 0,0065	2,96 3,20	0,0065 0,0065	3,36 3,36
G ₃	0,0083 0,0083	2,38 2,38	0,0083 0,0083	2,88 2,88
G ₄	0,0097 0,0097	2,05 2,05	0,0097 0,0097	2,91 2,91
GEMIDDELD		2,75		3,56

* R" of R''' stel die gedeelte van die totale kationadsorpsiekapiteit voor wat nie met die kation M_1 of enige ander kation wat met M_1 vir adsorptiewe binding kan kompeteer, geassosieer is nie.

** Die waardes van M_1 en M_1 -R wat saam met R" of R''' nodig is om K_1 te bereken, verskyn in tabel 3.5

waardes volgens die regressievergelykings naamlik 0,0192 en 0,0208 me/10 g respektiewelik vir monsters 1 en 5.

Uit die adsorpsie-isoterme (figure 3.3 tot 3.6) is dit duidelik dat die bindingsenergie tussen die sandfraksie en Ca^{2+} groter is as dié tussen die sandfraksie en Na^+ , want K^+ -adsorpsie word meer deur die teenwoordigheid van Ca^{2+} as van Na^+ verminder. Die werklike waardes van R'' behoort dus groter te wees en die van R''' kleiner as wat die benaderde waardes is.

In tabel 3.7 word waardes vir die "dissosiasiekonstantes" (K_1) volgens vergelykings (12) en (19) ook aangedui. Uit die waardes, veral die gemiddelde waardes wat ook gegee is, kan enkele afleidings gemaak word. Vir monster 1 is die K_1 -waardes ongeveer dieselfde as die waardes volgens tabel 3.3 in gevalle waar Ca^{2+} die tweede kation in die sisteem was, maar met Na^+ as tweede kation is die waardes te laag. Dit is verwag omdat die benaderde waardes van R'' kleiner is as wat dit behoort te wees. By monster 5 is die waardes in albei gevalle soos wat verwag is - in teenwoordigheid van Ca^{2+} is dit te hoog en in teenwoordigheid van Na^+ is dit te laag. Die enigste K_1 -waarde by monster 5 wat ongeveer dieselfde is as die oorspronklike K_1 -waarde, is waar die laagste Na^+ -konsentrasie teenwoordig was. In hierdie geval is die berekende waarde vir R'' waarskynlik redelik korrek omdat die lae adsorpsie-energie van die sandfraksie vir Na^+ veroorsaak het dat K^+ -adsorpsie by die lae Na^+ -konsentrasie nie veel geaffekteer is nie. Figuur 3.11 sal dan die ware toedrag van sake weergee.

Die sandfraksie wat hier bestudeer is, bestaan uit meer as een komponent (tabel 3.1). Kwarts wat normaalweg as chemies onaktief beskou word, beslaan die grootste gedeelte maar die ander komponente, ysteroksiede, slik en klei, ortoklaas en tekto-allofaan is almal potensieel in staat om katione te adsorbeer. Al kan die bydrae van 'n enkele van hierdie komponente tot die gesamentlike adsorpsie-ewewig bepaal word, sal die gesamentlike effek nie veel beïnvloed word nie omdat die persentasies te laag is. Die sandfraksie as geheel kan dus as 'n adsorpsiekompleks wat nie-kolloïdaal is, beskou word. Hier is kationadsorpsie dus nie 'n kolloïdale eienskap nie.

Katfoonadsorpsie en -uitruiling in sintetiese ioonuitruilers is goed bestudeer. Hier is dit ook nie 'n kolloïdale eienskap nie, maar kan dit algemeen as 'n oppervlakreaksie beskryf word. Helfferich¹¹²⁾ beskryf die faktore wat in die proses 'n rol speel, en wat ook aanleiding gee tot selektiewe adsorpsie van sekere katione op spesifieke uitruilers, breedvoerig. Reekse wat die orde van vervanging van geadsorbeerde katione deur ander katione aangee, is opgestel. Daar is dus geen twyfel dat variërende bindingsenergieë tussen katione en uitruilers voorkom nie. 'n Eenvoudige maatstaf om die bindingsenergieë tussen verskillende katione en 'n spesifieke uitruiler mee te vergelyk, ontbreek egter. Ortlepp¹¹³⁾ het die vryenergie-verandering as 'n aanduiding gebruik, maar baie noukeurige bepalinge is nodig om die reaksie-energieë te bepaal.

Met behulp van die voorgestelde adsorpsiemeganisme kan die bindingsenergieë tussen die adsorpsiekompleks en 'n spesifieke katfoon op 'n eenvoudige manier voorgestel word. Uit die resultate is dit duidelik dat Ca^{2+} sterker en Na^+ swakker as K^+ geadsorbeer word. Dit is in ooreenstemming met sommige faktore wat tot selektiewe adsorpsie aanleiding gee.¹¹⁴⁾ Ca^{2+} word byvoorbeeld sterker as K^+ geadsorbeer want voorkeur word gegee aan 'n teen-ioon met hoër valensie. K^+ word sterker as Na^+ geadsorbeer want ione wat die minste gehidrateer is, het die grootste adsorpsie-energie. Volgens Jenny¹¹⁵⁾ is die waardes vir die gehidrateerde ioongroottes van K^+ en Na^+ 0,53 en 0,79 nm onderskeidelik.

Die katfoonkonsentrasies in die oplossings wat vir die adsorpsiestudies gebruik is, is vergelykbaar met dié wat in natuurlike grondoplossings voorkom.^{116,117)} Die resultate is dus nie onrealisties met betrekking tot natuurlike grondtoestande nie.

Na aanleiding van die resultate wat in hierdie hoofstuk bespreek is, kan die afleiding dus gemaak word dat die voorgestelde adsorpsiemeganisme van toepassing is op geadsorbeerde K^+ in afwesigheid en teenwoordigheid van katione wat met K^+ kompeteer vir adsorptiewe binding met die sandfraksie.

HOOFSTUK 4

DIE INVLOED VAN DIE SANDFRAKSIE OP KAT-
IOONADSORPSIE IN GRONDE

4.1 INLEIDING

Uit die resultate van die vorige hoofstuk blyk dit dat die sandfraksie van gronde (die fraksie met deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05 mm) in staat is om katione uit oplossings met katioonkonsentrasies wat vergelykbaar is met dié van grondoplossings onder natuurlike toestande, te adsorbeer. Teoreties behoort die sandfraksie dus 'n bydrae tot katioonadsorpsie-ewewigte in gronde te kan lewer. Dit mag egter ook wees dat die bydrae in alle gevalle verwaarloosbaar klein in vergelyking met dié van die fyner grondfraksies is.

Die sandfraksie bestaan gewoonlik uit meer as een komponent wat katione kan adsorbeer, maar onder ewewigstoestande word slegs 'n gekombineerde effek waargeneem. Dit kan dus as een adsorpsiekompleks beskou word. Op dieselfde wyse kan die fyner grondfraksies wat hoofsaaklik uit 'n mengsel van verskillende tipes kleimineraal bestaan, as 'n adsorpsiekompleks beskou word. Onder ewewigstoestande sal hier ook net 'n gekombineerde effek waargeneem word.

In gronde kom bogenoemde twee adsorpsiekomplekse wat elk uit verskillende komponente bestaan, saam voor en is in aanraking met dieselfde grondoplossing. By ewewig sal net 'n gekombineerde effek van al die komponente waargeneem word omdat die chemiese potensiaal van al die komponente dieselfde moet wees.

Die katioonadsorbeer vermoë (KAV) van kleimineraal per eenheidsmassa is baie groter as dié van die sandfraksie, vandaar die algemeen aanvaarde idee dat eersgenoemde die aktiewe grondfraksie is en dat laasgenoemde net dien as raamwerk waarmee die aktiewe fraksie geassosieer is.¹¹⁸⁾ Vir 'n grond met 'n hoë kleipersentasie, is 'n mens dit te wagte dat die invloed wat enige ander grondfraksie op 'n adsorpsie-ewewig sal hê, verwaarloosbaar klein sal wees. Waar die kleipersentasie in grond egter laag is, kan die teenwoordigheid van die sandfraksie 'n invloed op die adsorpsie-ewewig hê wat nie meer verwaarloosbaar is nie. Wanneer die bindingsenergie tussen die sandfraksie en 'n spesifieke kation groter is as tussen die kleifraaksie

en die kation, sal die kation eerder met die sandfraksie verbind as met die kleifraksie. Die ewewigskonsentrasie van die kation sal dan nie deur die kleifraksie nie, maar wel deur die sandfraksie bepaal word.

Die teenwoordigheid van meer as een adsorbent in aanraking met 'n elektrolietoplossing kan teoreties voorgestel word. Gestel twee katione M_1 en M_2 word met verskillende adsorpsie-energieë op twee adsorbente R_1 en R_2 geadsorbeer. Die totale kationadsorpsiekapasiteit (R_T) kan dan voorgestel word as die som van die kationadsorpsiekapasiteite van die twee adsorbente:

$$R_T = R_1 + R_2 \quad (24)$$

Die volgende ewewigte bestaan:



Hiervoor geld:

$$K_1 = \frac{M_1 \times R_1'}{M_1-R_1} \quad (29)$$

$$K_1' = \frac{M_1 \times R_2'}{M_1-R_2} \quad (30)$$

$$K_2 = \frac{M_2 \times R_1'}{M_2-R_1} \quad (31)$$

$$K_2' = \frac{M_2 \times R_2'}{M_2-R_2} \quad (32)$$

By ewewig geld ook:

$$R_1 = M_1-R_1 + M_2-R_1 + R_1' \quad (33)$$

en $R_2 = M_1-R_2 + M_2-R_2 + R_2' \quad (34)$

Dus:

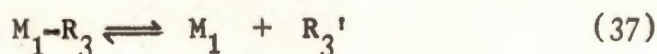
$$R_T = M_1-R_1 + M_1-R_2 + M_2-R_1 + M_2-R_2 + R_1' + R_2' \quad (35)$$

Vir 'n enkele katioon (M_1) is daar twee "dissosiasiekonstantes" naamlik K_1 en K_1' . Uit vergelykings (29) en (30) waarin M_1 gemeenskaplik voorkom, word die volgende verhouding gekry:

$$\frac{K_1}{K_1'} = \frac{M_1-R_2 \times R_1'}{M_1-R_1 \times R_2'} \quad (36)$$

Aangesien K_1 en K_1' konstantes is, moet K_1/K_1' ook konstant wees. Indien die adsorpsie-energieë tussen die katioon (M_1) en die twee adsorbente (R_1 en R_2) dieselfde is, sal $K_1/K_1' = 1$ wees. Indien die adsorpsie-energieë egter verskil soos wat vir hierdie voorstelling gepostuleer word, sal die waarde van K_1/K_1' konstant maar groter of kleiner as 1 wees, afhangende van watter "verbinding" se adsorpsie-energie die grootste is. Die verhouding is dan 'n aanduiding van die relatiewe adsorpsie-energieë tussen M_1 en R_1 of R_2 onderskeidelik. Enige verandering in die sisteem sal die ewewig sodanig verskuif dat die verhouding K_1/K_1' konstant bly. Met albei die adsorbente in vergelykbare hoeveelhede in die sisteem teenwoordig, sal die ewewigskonentrasie van M_1 bepaal word deur die adsorbent met die hoogste adsorpsie-energie vir M_1 .

Die totale hoeveelheid geadsorbeerde M_1 -katione kan ook beskou word as die geadsorbeerde katione op 'n adsorbent R_3 wat bestaan uit R_1 en R_2 . Dit kan soos volg voorgestel word:



waar

$$M_1-R_3 = M_1-R_1 + M_1-R_2 \quad (38)$$

en

$$R_3' = R_1' + R_2' \quad (39)$$

Die "dissosiasiekonstante" vir bostaande ewewig (vergelyking (37)), is:

$$K_4 = \frac{M_1 \times R_3'}{M_1-R_3} \quad (40)$$

Vergelyking (37) is 'n kombinasie van die ewewigte volgens vergelykings (25) en (26). M_1-R_3 en R_3' uit vergelykings (38) en (39) kan dus in (40) vervang word:

$$K_4 = \frac{M_1 \times R_1' + M_1 \times R_2'}{M_1 - R_1 + M_1 - R_2} \quad (41)$$

Wanneer die hoeveelheid adsorbent R_2 in die sisteem sodanig is dat $M_1 \times R_2'$ en $M_1 - R_2$ in vergelyking (41) verwaarloosbaar klein ten opsigte van die ander terme is, is die vergelyking identies aan vergelyking (29).

Om die bydrae van die adsorpsie van M_1 op byvoorbeeld R_1 (dit wil sê $M_1 - R_1$) tot die totale adsorpsie van M_1 in die sisteem ($M_1 - R_3$) vas te stel, kan die verhouding K_1'/K_4 bereken word. Indien die waarde van $K_1'/K_4 = 1$, is die bydrae van $M_1 - R_1$, verwaarloosbaar klein, met ander woorde $K_1' = K_4$. Indien die waarde van $K_1'/K_4 \neq 1$, beteken dit dat die adsorpsie van $M_1 - R_1$ nie verwaarloosbaar is nie. In so 'n geval sal die adsorpsie van M_1 op R_1 die ewewig in die sisteem as geheel beïnvloed.

Die doel van hierdie ondersoek is die bestudering van die invloed van die sandfraksie van grond op die adsorpsie-ewewig van die grond as geheel wanneer die natuurlike verhouding van geadsorbeerde katione en die katioonkonsentrasies van die oplossings ooreenstemmend is met dié onder natuurlike toestande. Dit beteken dat die verhouding van geadsorbeerde katione nie verander moet word nie en dat die ondersoek met verdunde katioonoplossings uitgevoer moet word. Omdat enige chemiese behandeling die katioonbesetting sal verander, is chemiese isolering van die grondfraksies nie moontlik nie. Fisiese skeiding deur droë sifting is die enigste oplossing maar dan moet die kleideeltjies wat aan die sandkorrels vaskleef en nie deur die sifproses verwyder word nie, in ag geneem word. Hierdie kleideeltjies kan nie verwyder word deur herhaaldelik met gedistilleerde water te was nie, want die wasproses verander ook die oorspronklike katioonbesetting. Die enigste manier waarop die invloed van die sandfraksie op die katioonadsorpsie-ewewigte in die grond as geheel vasgestel kan word, is dus indirek.

Eerstens is K^+ -adsorpsie in die K^+ -sandfraksie-"verbinding" met dié in die K^+ -kleifraksie-"verbinding" vir monsters 1 en 5 vergelyk. Daarna is die verhouding tussen die "dissosiasiekonstantes" van die K^+ -kleifraksie- en K^+ -grond-"verbinding" vir 'n aantal gronde bepaal. Uit die verhoudings is afgelei in watter gevalle die sandfraksie 'n bydra tot die adsorpsie-ewewigte in die gronde kan lewer.

4.2 VERGELYKING VAN KALIUMADSORPSIE IN DIE K^+ -SANDFRAKSIE- EN K^+ -KLEIFRAKSIE- "VERBINDINGS"

Indien vergelyking (36) op die sand- en kleifraksies van gronde (fraksies met deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05, en kleiner as 0,05 mm respektiewelik) van toepassing is, sal 'n verandering van een van bogenoemde komponente nie die konstantheid van die verhouding K_1/K_1' affekteer nie. Dit is getoets deur K_1' (die "dissosiasiekonstante" vir K^+ -kleifraksie-"verbinding") en K_1 (die "dissosiasiekonstante" vir K^+ -sandfraksie-"verbinding") te ondersoek. Die geadsorbeerde K^+ op die kleifraksie is eksperimenteel bepaal, maar die geadsorbeerde K^+ op die sandfraksie moes bereken word omdat die sandfraksie nie geïsoleer kon word sonder om die oorspronklike katioonbestemming te affekteer nie.

4.2.1 Onderzoekprosedure

Dieselfde grondmonsters as tevore (monsters 1 en 5) is gebruik. Nadat die monsters gesif is om die sand- en kleifraksies te skei (paragraaf 2.2.3), is die hoeveelheid kleifraksie wat op die sandkorrels agter gebly het bepaal (paragraaf 2.2.3.1). Op dieselfde manier is die kleifraksiepersentasies in die ongesifte monsters bepaal. Laasgenoemde waardes vir monsters 1 en 5 is 28,5% en 22,6% onderskeidelik. Die hoeveelheid kleifraksies in 2,5, 5,0 en 7,5 g sandfraksies is uit bogenoemde gegewens bereken en aangevul met die gesifte kleifraksies om die hoeveelhede in 10 g van die oorspronklike gronde te kry. Die samestelling van die monsters wat sodoende verkry is, word in tabel 4.1 aangetoon. Oorspronklike ongesifte grondmonsters is ook gebruik.

Kaliumadsorpsie deur die verskillende monsters uit oplossings bevattende 1 me K^+ en 3 me Ca^{2+} (as chloriede) per liter, is daarna bepaal (paragraaf 2.3). Alle bepalinge is in triplikaat gedoen. Dit geld ook vir die bepaling van die geadsorbeerde katione op die gronde en die kleifraksies.

4.2.2 Resultate en bespreking

In tabel 4.2 word die geadsorbeerde katione op die oorspronklike monsters en in tabel 4.3 die katioonkonsentrasies in die oplossings nadat ewewig bereik is, gegee. In laasgenoemde geval word slegs gemiddelde waardes, verkry uit triplikate wat baie goed oor-

TABEL 4.1

SAMESTELLING VAN MONSTERS OPGEBOU UIT SAND- EN KLEIFRAKSIES

Monster	Samestelling van monster			
	Sandfraksie*		Kleifraksie**	
	(g)	(%)	(g)	(%)
1a	0	0	2,85	100,0
1b	1,90	40,0	2,85	60,0
1c	3,80	57,1	2,85	42,9
1d	5,70	66,7	2,85	33,3
1e	7,15	71,5	2,85	28,5
1f ⁺	7,15	71,5	2,85	28,5
5a	0	0	2,26	100,0
5b	2,04	47,4	2,26	52,6
5c	4,09	64,4	2,26	35,6
5d	6,13	73,1	2,26	26,9
5e	7,74	77,4	2,26	22,6
5f ⁺	7,74	77,4	2,26	22,6

* Fraksie met deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05 mm.

**Fraksie met deeltjiegroottes kleiner as 0,05 mm.

+ Oorspronklike grondmonsters.

TABEL 4.2

GEADSORBEERDE KATIONE VAN MONSTERS 1 EN 5

Monster	Geadsorbeerde katione (me/10 g)			
	K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Grond 1	0,0192	0,0152	0,1872	0,0394
	0,0162	0,0108	0,1872	0,0362
	0,0174	0,0108	0,1872	0,0394
Kleifraksie 1	0,0164	0,0216	0,4240	0,1052
	0,0192	0,0216	0,4492	0,0952
	0,0204	0,0216	0,4240	0,0788
Grond 5	0,0294	0,0130	0,1996	0,0888
	0,0264	0,0144	0,1996	0,0756
	0,0332	0,0104	0,2994	0,1152
Kleifraksie 5	0,0484	0,0416	0,5988	0,2500
	0,0572	0,0312	0,5988	0,2632
	0,0612	0,0304	0,5988	0,2500

TABEL 4.3

KATIOONKONSENTRASIES IN DIE EWEWIGSOPLOSSINGS VAN SAAMGESTELDE MONSTERS

Monster	Katioonkonsentrasies (me/50 ml)			
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1a	0,0460	0,0575	0,0961	0,0072
1b	0,0453	0,0601	0,0948	0,0068
1c	0,0439	0,0583	0,0936	0,0068
1d	0,0427	0,0562	0,0936	0,0076
1e	0,0418	0,0536	0,0911	0,0082
1f	0,0448	0,0527	0,0961	0,0062
5a	0,0495	0,0551	0,1048	0,0208
5b	0,0482	0,0540	0,0998	0,0227
5c	0,0471	0,0527	0,0973	0,0229
5d	0,0464	0,0503	0,0973	0,0262
5e	0,0457	0,0496	0,0961	0,0268
5f	0,0452	0,0503	0,0961	0,0290
Beginkonsen- trasies	0,0560	0,0620	0,1485	0

eengestem het, gegee. Uit die kleifraksiepersentasies en die ge-adsorbeerde katione op die kleifraksies (tabel 4.2) is die hoeveelheid geadsorbeerde katione op die verskillende massas sandfraksies (tabel 4.1) bereken. Die hoeveelheid katione wat uit die bygevoegde oplossings geadsorbeer is, is bereken uit die verskil in konsentrasie in die oorspronklike oplossings en die ewewigsoplossings (tabel 4.3). Uit hierdie gegewens is die geadsorbeerde katione in die saamgestelde monsters, nadat ewewig bereik is, bereken (tabel 4.4).

Figuur 4.1 toon die verband tussen die totale hoeveelheid ge-adsorbeerde katione en die massas van die sandfraksies aan. Omdat die oorspronklike katioonbesetting van die sandfraksies bereken is, behoort dit 'n reglynige verband met die massas van die sandfraksies te gee. Die oorspronklike katioonbesetting lewer 'n groot bydrae tot die waardes waarvolgens figuur 4.1 saamgestel is. In figuur 4.2 word die verband tussen die vermeerdering in geadsorbeerde K^+ en die massas van die sandfraksies gegee. Dit toon duidelik 'n progressiewe vermeerdering in geadsorbeerde K^+ as die persentasie sandfraksie vermeerder.

Die goeie ooreenstemming in die waardes vir monsters e en f in albei gevalle is 'n aanduiding dat die sifproses nie die deeltjiegrootteverspreiding in die verskillende grondfraksies geaffekteer het nie. Indien dit die geval was, kon dit die totale K^+ -adsorpsie beïnvloed het. Die saamgestelde monsters verteenwoordig dus dieselfde gronde as die oorspronklikes met slegs variërende hoeveelhede van die sandfraksies.

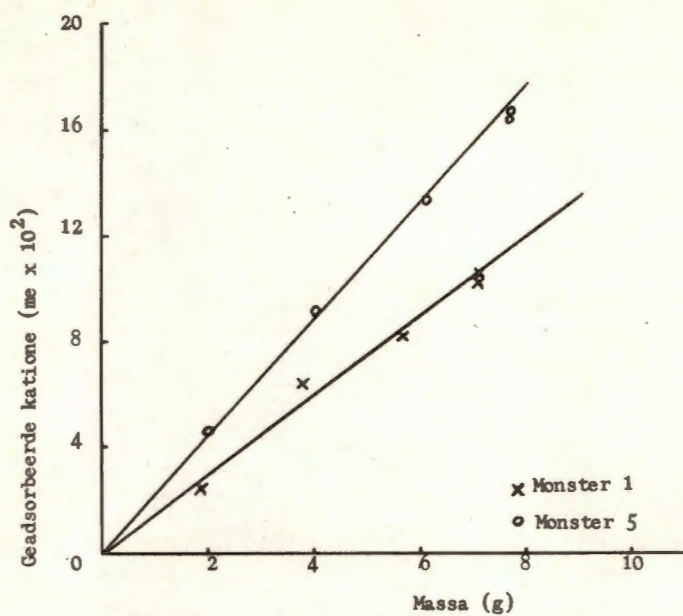
In tabel 4.5 word die "dissosiasiekonstantes" vir die K^+ -kleifraksie- en K^+ -sandfraksie-"verbinding" (K_1' en K_1 respektiewelik) gegee. Besonderhede wat nodig is om die K -waardes te bereken, word ook gegee. Die waardes vir die sandfraksies is die verskil tussen die waardes van die saamgestelde monsters en dié van die kleifraksies alleen. R_1' en R_2' stel die geadsorbeerde katione van dié spesies wat nie in die oplossing tot die sisteem toegevoeg is nie, voor. Dit is dus katione wat nie vir adsorptiewe binding gekompeeteer het nie. In die bygevoegde oplossing was Na^+ , wat waarskynlik afkomstig is van die gedefloniseerde water wat in 'n glasfles bewaar is, teenwoordig. In hierdie geval was daar dus drie kompete-

TABEL 4.4

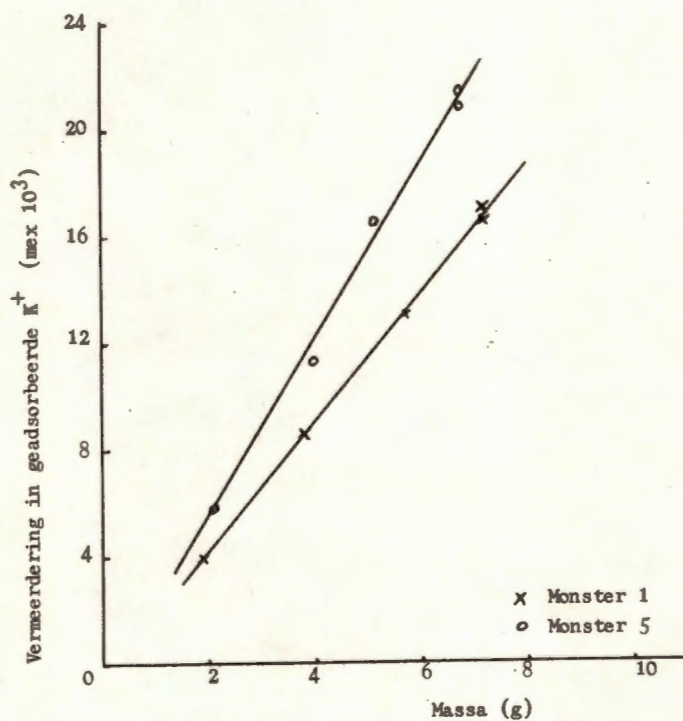
BEREKENDE GEADSORBEERDE KATIONE VAN SAAMGESTELDE MONSTERS NA EWEWIG

Monster	Geadsorbeerde katione (me/A*g)			
	K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1a	0,0153	0,0107	0,1756	0,0193
1b	0,0193	0,0097	0,1939	0,0228
1c	0,0239	0,0131	0,2121	0,0260
1d	0,0284	0,0169	0,2291	0,0283
1e	0,0318	0,0207	0,2446	0,0301
1f	0,0324	0,0216	0,2396	0,0321
5a	0,0191	0,0146	0,1790	0,0367
5b	0,0249	0,0170	0,2097	0,0442
5c	0,0305	0,0196	0,2379	0,0534
5d	0,0357	0,0233	0,2637	0,0595
5e	0,0400	0,0250	0,2853	0,0664
5f	0,0405	0,0243	0,2853	0,0642

* A is die som van die massas van die sand- en kleifraksies volgens tabel 4.1.



FIGUUR 4.1 VERBAND TUSSEN GEADSORBEERDE KATIONE OP, EN MASSAS VAN SANDFRAKSIE IN SAAMGESTELDE MONSTERS NA EWEWIG



FIGUUR 4.2 VERBAND TUSSEN VERMEERDERING IN GEADSORBEERDE K^+ EN DIE MASSAS SANDFRAKSIE IN SAAMGESTELDE MONSTERS

TABEL 4.5

BESONDERHEDE VIR BEREKENING VAN "DISSOSIASIEKONSTANTES" VIR K^+ -KLEIFRAKSIE-
EN K^+ -SANDFRAKSIE-VERBINDINGS

Monster	Besonderhede vir berekening van K_1' en K_1^*				
	M_1 (me/50 ml)	M_1-R_1 of M_1-R_2 (me/A**g)	R_1' of R_2' (me/A g)	K_1' of K_1 (me/50 ml $\times 10^{-2}$)	$\frac{K_1}{K_1'}$
1a	0,0460	0,0153	0,0193	5,80	
1b	0,0453	0,0040	0,0035	3,96	0,68
1c	0,0439	0,0086	0,0067	3,42	0,59
1d	0,0427	0,0131	0,0090	2,93	0,51
1e	0,0418	0,0165	0,0108	2,74	0,47
1f	0,0448	0,0171	0,0128	3,35	0,58
5a	0,0532	0,0191	0,0367	10,22	
5b	0,0519	0,0058	0,0075	6,71	0,66
5c	0,0508	0,0114	0,0167	7,44	0,73
5d	0,0501	0,0166	0,0228	6,88	0,67
5e	0,0494	0,0209	0,0297	7,02	0,69
5f	0,0489	0,0214	0,0275	6,28	0,61

* $M_1 = K^+$ -konsentrasie in ewewigsoplossing.

M_1-R_1 en M_1-R_2 = geadsorbeerde katione op sand- en kleifraksies.

R_1' en R_2' = gedeelte van totale KAV op sand- en kleifraksies wat nie met katione wat tot die oplossing toegevoeg is, geassosieer is nie.

K_1 = "dissosiasiekonstante" van K^+ -sandfraksie-"verbinding".

K_1' = "dissosiasiekonstante" van K^+ -kleifraksie-"verbinding".

** A = Massas volgens tabel 4.1.

rende katione in die sisteem. Slegs die geadsorbeerde Mg^{2+} is gevolglik vir die waardes van R gebruik. Die verhoudings van K_1/K_1' word ook in tabel 4.5 gegee.

Die variasies wat voorkom is so gering dat die waardes as konstant beskou kan word. Die verhouding K_1/K_1' is in albei gevalle minder as 1. Dit beteken dat die adsorpsie-ewewig van die K^+ -sandfraksie-"verbinding" oorheersend is, want M_1-R_1 (volgens vergelyking (36)) is groter as M_1-R_2 .

4.3 DIE INVLOED VAN DIE SANDFRAKSIE IN NATUURLIKE GRONDE OP KALIUMADSORPSIE

Om vas te stel of die sandfraksies in natuurlike gronde 'n invloed op die K^+ -adsorpsie-ewewigte in die gronde as geheel het, is van die verhouding K_1'/K_4 gebruik gemaak. K_1' is die "dissosiasiekonstante" vir 'n K^+ -kleifrak-sie-"verbinding" terwyl K_4 die "dissosiasiekonstante" vir 'n K^+ -grond-"verbinding" voorstel.

4.3.1 Onderzoekprosedure

Gronde uit verskillende geografiese gebiede is bemonster. Besonderhede van die monsters is in tabelle 2.1 en 2.2 gegee.

Die monsters is in verskillende groottefraksies geskei (paragraaf 2.2.3) en die persentasies van die sandfraksies (deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05 mm) en die kleifrak-sies (deeltjiegroottes kleiner as 0,5 mm) in die gronde (deeltjiegroottes kleiner as 0,5 mm) is bepaal (tabel 4.6). In sowel die gronde as die kleifrak-sies is die totale KAV's en die geadsorbeerde katione met die NH_4Cl -metode bepaal (paragraaf 2.1.2). Die volledige resultate verskyn in tabel 4.7 saam met die ewewigs-pH's van die NH_4Cl -oplossings.

Vir die adsorpsiestudies (paragraaf 2.3) is hoeveelhede van 10 g van die gronde en hoeveelhede van die kleifrak-sies wat in 10 g van elke grond teenwoordig is, gebruik. Die oplossing wat gebruik is, het ongeveer 1 me K^+ en 4 me Ca^{2+} (as chloriede) per liter bevat. Nadat ewewig ingestel is, is die katione (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+}) in die ewewigoplossings bepaal (tabel 4.8).

Alle bepalings is in triplikaat gedoen.

TABEL 4.6

SAMESTELLING VAN GRONDE

Monster	Samestelling	
	Sandfraksie* (%)	Kleifraksie** (%)
1	71,5	28,5
2	67,5	32,5
3	66,5	33,5
4	66,5	33,5
5	77,4	22,6
6	54,9	45,1
7	44,3	55,7
8	24,6	75,4
9	18,7	81,3
10	50,0	50,0
11	24,5	75,5
12	62,2	37,8
13	30,7	69,3
14	46,3	53,7
15	36,9	63,1
16	59,1	40,9
17	38,7	61,3
18	45,1	54,9
19	42,6	57,4

* Fraksie met deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05 mm.

** Fraksie met deeltjiegroottes kleiner as 0,05 mm.

TABEL 4.7

KATIOONADSORBEERVERMOË (KAV) EN GEADSORBEERDE KATIONE VAN GRONDE EN KLEIFRAKSIES

Monster	Grond						Kleifraksie					
	KAV	Ewewigs-pH	Geadsorbeerde katione		(me/100 g)	KAV	Ewewigs-pH	Geadsorbeerde katione		(me/100 g)		
	(me/100g)		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	(me/100g)		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	3,14	5,2	0,192	0,152	1,872	0,394	5,92	5,1	0,164	0,216	4,240	1,052
	2,72	5,2	0,162	0,108	1,872	0,362	6,28	5,1	0,192	0,216	2,492	0,952
	2,90	5,2	0,174	0,108	1,872	0,394	6,00	5,1	0,204	0,216	4,240	0,788
2	2,76	5,2	0,140	0,108	1,746	0,856	6,20	5,2	0,092	0,288	3,744	1,776
	3,54	5,2	0,140	0,096	1,746	0,790	5,72	5,2	0,164	0,304	2,992	1,512
	2,84	5,2	0,116	0,104	1,746	0,790	5,44	5,2	0,124	0,192	3,744	1,776
3	2,80	5,3	0,072	0,108	1,496	1,036	6,28	5,2	0,164	0,260	3,492	2,304
	2,84	5,3	0,090	0,082	1,496	0,986	6,12	5,2	0,164	0,208	3,492	2,400
	3,02	5,3	0,082	0,104	1,496	0,986	5,68	5,2	0,144	0,216	3,492	2,400
4	2,78	5,2	0,082	0,104	1,496	0,938	5,08	5,2	0,092	0,216	3,492	2,072
	2,64	5,2	0,082	0,096	1,372	0,888	5,72	5,2	0,052	0,164	3,492	2,172
	3,18	5,2	0,082	0,104	1,372	0,938	5,44	5,2	0,092	0,216	3,493	2,172
5	3,20	5,2	0,294	0,130	1,996	0,888	7,44	5,0	0,484	0,416	5,988	2,500
	3,20	5,2	0,264	0,144	1,996	0,756	7,40	5,0	0,572	0,312	5,988	2,632
	3,18	5,2	0,332	0,104	2,994	1,152	7,28	5,0	0,612	0,304	5,988	2,500
6	9,22	5,0	0,422	0,312	4,366	4,112	16,76	5,0	0,716	0,624	8,732	8,224
	8,98	5,0	0,396	0,322	4,366	4,276	16,48	5,0	0,588	0,592	8,732	7,564
	9,00	5,0	0,396	0,356	4,678	4,276	16,40	5,0	0,572	0,696	9,356	8,716
7	12,22	5,6	0,672	0,618	5,614	6,702	20,24	5,7	0,868	1,076	11,228	11,840
	13,02	5,6	0,626	0,686	5,614	6,990	20,60	5,7	0,716	1,000	12,476	11,020
	12,46	5,6	0,664	0,644	5,614	6,784	19,92	5,7	0,792	0,984	11,228	11,840
8	40,14	5,6	0,664	0,312	17,152	23,190	37,56	5,7	0,408	0,380	18,088	19,900
	39,18	5,6	0,608	0,270	17,152	22,040	38,12	5,7	0,408	0,392	18,088	19,900
	39,20	5,6	0,608	0,312	15,904	22,040	37,65	5,7	0,435	0,360	18,710	18,915
9	45,80	6,0	0,388	0,356	17,714	28,124	40,40	5,9	0,348	0,392	18,712	24,012
	43,00	6,0	0,346	0,356	16,842	25,986	39,24	5,9	0,308	0,348	18,088	23,192
	43,86	6,0	0,378	0,330	16,842	26,810	40,45	5,9	0,290	0,435	19,490	23,850
10	7,04	5,2	0,388	0,156	3,742	2,040	10,96	5,2	0,588	0,260	7,484	3,420
	6,88	5,2	0,396	0,174	3,992	2,402	11,04	5,2	0,640	0,216	7,484	3,552
	7,30	5,2	0,410	0,174	3,742	2,170	11,20	5,2	0,588	0,216	7,484	3,948
11	19,38	4,8	0,800	0,304	7,172	10,280	19,88	4,9	0,732	0,380	7,484	9,952
	19,18	4,8	0,818	0,238	7,172	10,280	20,40	4,9	0,732	0,380	7,484	11,020
	21,14	4,8	0,780	0,374	7,172	10,280	20,48	4,9	0,756	0,348	7,484	10,692

TABEL 4.7

Monster	KAV Ewewigs-pH		Geadsorbeerde Kationen (me/105 g)				KAV Ewewigs-pH		Geadsorbeerde kationen (me/100 g)			
	(me/100g)		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	(me/100g)		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
12	3,64	4,8	0,186	0,130	2,296	0,790	5,76	4,8	0,256	0,216	3,992	1,248
	3,98	4,7	0,186	0,108	1,996	0,624	5,84	4,8	0,232	0,164	3,992	1,248
	3,66	4,7	0,204	0,096	2,296	0,724	5,36	4,8	0,232	0,192	3,992	1,248
13	8,54	5,1	0,242	0,156	4,242	3,684	11,76	5,1	0,164	0,244	5,988	4,868
	8,74	5,1	0,230	0,190	4,242	3,552	11,36	5,1	0,124	0,216	5,988	4,604
	8,84	5,1	0,230	0,190	4,242	3,684	11,60	5,1	0,144	0,216	5,988	4,672
14	4,02	4,9	0,174	0,208	2,744	0,888	5,32	4,9	0,092	0,348	3,992	1,448
	3,82	4,9	0,128	0,190	2,296	0,888	5,28	4,9	0,144	0,260	3,992	1,448
	3,76	4,9	0,162	0,208	2,744	0,888	5,48	4,9	0,076	0,288	3,492	1,248
15	12,48	6,0	0,506	2,662	7,484	1,974	19,32	6,0	0,716	4,348	11,976	3,552
	12,60	6,0	0,524	2,978	8,184	2,170	15,60	6,0	0,640	4,520	11,976	3,156
	12,28	6,0	0,524	2,978	8,234	2,170	17,48	6,0	0,664	4,520	11,976	3,420
16	5,86	5,2	0,550	0,260	3,492	1,974	12,52	5,3	1,372	0,304	7,484	4,144
	5,98	5,2	0,664	0,174	3,492	1,974	12,96	5,3	1,344	0,348	8,484	4,340
	5,96	5,2	0,672	0,174	3,492	1,974	12,72	5,3	1,344	0,288	7,484	3,948
17	8,46	5,4	0,204	0,152	4,490	3,486	12,28	5,5	0,232	0,304	7,484	5,000
	8,64	5,4	0,174	0,130	4,242	3,092	11,96	5,5	0,232	0,260	7,484	4,804
	8,58	5,4	0,192	0,144	4,490	3,290	11,80	5,5	0,256	0,304	7,484	5,000
18	2,72	4,7	0,038	0,104	0,998	0,772	5,00	4,7	0,164	0,208	1,996	1,152
	2,74	4,7	0,062	0,070	0,998	0,790	4,36	4,7	0,164	0,216	2,296	1,416
	2,88	4,7	0,046	0,108	0,998	0,822	4,52	4,7	0,164	0,216	2,744	1,512
19	2,48	4,6	0,026	0,108	0,498	0,444	3,76	4,6	0,076	0,244	1,296	0,888
	2,48	4,6	0,026	0,104	0,498	0,476	4,08	4,6	0,076	0,216	1,748	0,888
	2,46	4,6	0,046	0,122	0,498	0,476	4,12	4,6	0,076	0,192	1,996	1,216

TABEL 4.8

KATIOONKONSENTRASIES IN EWEWIGSOPLOSSINGS VAN GRONDE EN KLEIFRAKSIES

Monster	Katioonkonsentrasies in ewewigsoplossings (m mole/l)							
	Grond				Kleifraksie			
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	0,8951	0,1087	2,0459	0,2097	0,9360	0,0652	1,8088	0,1356
	0,9079	0,0869	2,0708	0,2055	0,9232	0,0608	1,8400	0,1356
	0,8951	0,0869	2,0708	0,2425	0,9232	0,0521	1,8088	0,1356
2	0,8184	0,1087	1,9336	0,4194	0,8312	0,0608	1,6467	0,3289
	0,7928	0,0869	1,9336	0,4029	0,8567	0,0434	1,6966	0,3289
	0,8056	0,0869	1,9336	0,4194	0,8312	0,0521	1,6966	0,3289
3	0,7289	0,1304	2,0459	0,6085	0,7800	0,0782	1,6467	0,4523
	0,7161	0,1217	1,9336	0,5756	0,7928	0,0869	1,6467	0,4523
	0,7033	0,1217	1,9336	0,5756	0,7800	0,0652	1,6966	0,4523
4	0,7672	0,1304	1,8712	0,5016	0,7621	0,0869	1,6467	0,3865
	0,7416	0,1130	1,8712	0,4851	0,7621	0,0782	1,6467	0,3700
	0,7289	0,1217	1,8712	0,5427	0,7544	0,1087	1,6467	0,3865
5	0,9718	0,1087	1,8712	0,4851	0,9232	0,0652	1,6467	0,2672
	0,9335	0,0869	1,8712	0,5098	0,9360	0,0652	1,6467	0,2672
	0,9590	0,1087	1,8712	0,4523	0,9360	0,0652	1,6467	0,2672
6	0,4731	0,4784	1,2724	1,0773	0,5370	0,4262	1,1851	0,9210
	0,4603	0,4567	1,3098	1,0937	0,5370	0,4132	1,1851	0,9457
	0,4731	0,4697	1,3098	1,0608	0,5242	0,4262	1,1851	0,9457
7	0,4092	0,9134	1,3098	1,1348	0,4833	0,8394	1,0728	1,0197
	0,4092	0,8916	1,3098	1,0937	0,4731	0,8394	1,0728	0,9786
	0,4092	0,9134	1,0978	1,0608	0,4833	0,8264	1,0479	0,9786
8	0,2685	0,2827	1,1976	1,6611	0,2966	0,2174	1,0728	1,4473
	0,2685	0,2696	1,1976	1,6858	0,2966	0,1957	1,0479	1,4309
	0,2429	0,2696	1,3098	1,6858	0,2966	0,2087	1,0728	1,4309
9	0,1918	0,3697	1,1976	1,7763	0,2301	0,2957	1,0479	1,4720
	0,1918	0,4436	1,0978	1,7763	0,2301	0,2827	1,0479	1,4967
	0,1918	0,3566	1,1477	1,7763	0,2301	0,2827	1,0728	1,5131

TABEL 4.8

Monster	Grond				Kleifraksie			
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
10	0,6905	0,1739	2,3202	0,9457	0,7033	0,1087	1,4970	0,6743
	0,6905	0,1739	1,9960	0,8388	0,7033	0,0826	1,4970	0,6907
	0,6649	0,1652	1,8712	0,7894	0,6905	0,0782	1,4970	0,6743
11	0,4603	0,3305	1,0978	1,1759	0,4603	0,2522	0,8732	1,0937
	0,4603	0,3305	1,4346	1,2171	0,4475	0,2653	0,8732	1,0937
	0,4603	0,3479	1,4346	1,2171	0,4475	0,2522	0,8732	1,0937
12	0,7544	0,1087	2,4950	0,4851	0,8184	0,0521	1,7964	0,2055
	0,7723	0,1087	2,2704	0,3865	0,8056	0,0521	1,7964	0,2055
	0,7672	0,1087	2,4950	0,4194	0,8312	0,0608	1,8213	0,2055
13	0,3580	0,2174	1,9336	1,0608	0,3836	0,1478	1,3722	0,9046
	0,3452	0,2174	1,8088	1,0197	0,3836	0,1391	1,3722	0,9046
	0,3580	0,2435	1,8088	1,0197	0,3785	0,1478	1,3722	0,9046
14	0,7161	0,3697	2,0708	0,4523	0,7416	0,2435	1,5593	0,3125
	0,7033	0,3566	2,0459	0,4194	0,7416	0,2261	1,5469	0,2960
	0,6777	0,3479	1,9960	0,4194	0,7544	0,2174	1,5593	0,3289
15	0,2557	5,1109	0,6237	0,1562	0,3529	4,1757	0,5925	0,1562
	0,2429	5,0021	0,6237	0,1233	0,3452	4,0887	0,5925	0,1603
	0,2429	4,9586	0,6237	0,1562	0,3401	4,1757	0,5613	0,1439
16	1,0997	0,1652	2,4451	0,7730	1,2148	0,0869	1,4970	0,6414
	1,0869	0,1652	2,0708	0,7730	1,1636	0,0869	1,4970	0,6578
	1,0869	0,1652	2,0708	0,7730	1,1892	0,0782	1,4970	0,6414
17	0,3452	0,2261	1,9336	0,9046	0,3785	0,1652	1,5593	0,8059
	0,3452	0,2087	1,9336	0,9292	0,3682	0,1391	1,5593	0,8059
	0,3452	0,2087	1,9960	0,9046	0,2429	0,2087	1,5593	0,9786
18	0,7033	0,1652	1,9960	0,4851	0,6649	0,1217	1,5593	0,4194
	0,6905	0,1652	2,0708	0,5098	0,6905	0,0869	1,5593	0,4194
	0,6905	0,1826	1,8712	0,4851	0,6905	0,1217	1,4970	0,4194
19	0,7161	0,1522	1,7465	0,2878	0,7161	0,1217	1,4346	0,2672
	0,6777	0,1739	1,8712	0,3289	0,7033	0,0652	1,3722	0,2384
	0,6649	0,1522	1,8712	0,3289	0,6777	0,0782	1,3722	0,2384
Begin Konsen= trasie	1,0000	0	2,6447	0	1,000	0	2,6447	0

4.3.2 Resultate en bespreking

Die NH_4Cl -metode (paragraaf 2.1.2) is vir die bepaling van die geadsorbeerde katione in die gronde gebruik omdat NH_4Cl nie 'n buffer is nie en die bepaling dus by die grond-pH plaasvind. Die mees bevredigende metode vir die bepaling van grond-pH is dié wat in 0,01 M CaCl_2 -oplossing uitgevoer word.⁸²⁾ 'n Vergelyking van die ewewigs-pH's van die NH_4Cl -oplossings (tabel 4.7) met die pH-waardes wat in 0,01 M CaCl_2 -oplossing bepaal is (tabel 2.2), toon dat die waardes goed ooreenstem.

Met behulp van die gegewens in tabel 4.7 is die geadsorbeerde katione per massa grond of kleifraksie wat gebruik is, bereken. Die verskil tussen die beginkonsentrasies en die ewewigoplossingskonsentrasies (tabel 4.8) is die katione wat uit die oplossing geadsorbeer is (K^+ en Ca^{2+}), of wat vanuit die geadsorbeerde toestand in die oplossing gegaan het (Na^+ en Mg^{2+}). Uit hierdie gegewens is die geadsorbeerde katione op die gronde en die kleifraksies nadat ewewig bereik is, bereken (tabel 4.9). Die variasie in sommige waardes weerspieël die eksperimentele en monstervariasies wat voorkom. Die "dissosiasiekonstantes" van die K^+ -grond- en K^+ -kleifraksie-"verbindinge" (K_4 en K_1') word in tabel 4.10 gegee.

Vir 'n aanduiding van die invloed wat die sandfraksie op die K^+ -adsorpsie-ewewig het, is die verhouding K_1'/K_4 nodig. Aangesien die eksperimentele bepalinge waaruit die gegewens vir die berekening van K_1' en K_4 afkomstig is, heeltemal afsonderlik uitgevoer is en die monstervariasies redelik groot is, is die verhoudings bereken uit gemiddelde waardes vir elke monster. Hierdie waardes word in tabel 4.11 gegee.

Verhoudings van ongeveer 1 vir K_1'/K_4 dui aan dat die sandfraksies in daardie gevalle geen bydrae tot die adsorpsie-ewewigte lewer nie omdat die persentasie geadsorbeerde katione op die sandfraksies te laag is. Dit beteken dat R_1' en $M_1 - R_1$ van vergelyking (41) verwaarloosbaar klein ten opsigte van R_2' en $M_1 - R_2$ is.

Die monsters met $K_1'/K_4 = 1$ of ongeveer 1 het almal kleifraksiepersentasies van 50 of meer. Dit sluit monsters 8, 9, 10, 11, 17 en 18 in. Die enigste monsters met kleifraksiepersentasies van 50 of

TABEL 4.9

BEREKENDE GEADSORBEERDE KATIONE IN GRONDE EN KLEIFRAKSIES NADAT EWEWIG INGESTEL IS

Monster	Geadsorbeerde katione (me/A* g)				Kleifraksie			
	Grond				Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1	0,0242	0,0105	0,2453	0,0175	0,0082	0,0032	0,2034	0,0164
	0,0211	0,0061	0,2453	0,0142	0,0087	0,0032	0,2105	0,0136
	0,0224	0,0061	0,2453	0,0175	0,0094	0,0032	0,2034	0,0089
2	0,0237	0,0061	0,2457	0,0441	0,0110	0,0067	0,2181	0,0248
	0,0237	0,0048	0,2457	0,0375	0,0133	0,0072	0,1938	0,0162
	0,0212	0,0057	0,2457	0,0375	0,0120	0,0036	0,2181	0,0248
3	0,0213	0,0046	0,2170	0,0449	0,0162	0,0049	0,2151	0,0319
	0,0231	0,0020	0,2170	0,0400	0,0162	0,0031	0,2151	0,0352
	0,0223	0,0042	0,2170	0,0400	0,0155	0,0034	0,2151	0,0352
4	0,0208	0,0043	0,2270	0,0427	0,0151	0,0027	0,2168	0,0313
	0,0208	0,0034	0,2145	0,0378	0,0137	0,0009	0,2168	0,0346
	0,0208	0,0043	0,2145	0,0427	0,0151	0,0027	0,2168	0,0346
5	0,0316	0,0079	0,2769	0,0405	0,0143	0,0061	0,2351	0,0297
	0,0286	0,0092	0,2769	0,0274	0,0163	0,0038	0,2351	0,0327
	0,0355	0,0053	0,3767	0,0668	0,0172	0,0036	0,2351	0,0297
6	0,0687	0,0079	0,5713	0,3034	0,0556	0,0071	0,5398	0,2771
	0,0661	0,0087	0,5713	0,3199	0,0498	0,0055	0,5398	0,2474
	0,0661	0,0122	0,6025	0,3199	0,0491	0,0102	0,5679	0,2993
7	0,0968	0,0164	0,7019	0,5605	0,0744	0,0193	0,7834	0,5603
	0,0921	0,0234	0,7019	0,5893	0,0658	0,0139	0,8529	0,5145
	0,0960	0,0190	0,7019	0,5688	0,0701	0,0129	0,7834	0,5603
8	0,1034	0,0176	1,8563	2,1513	0,0698	0,0184	1,5219	1,3569
	0,0978	0,0132	1,8563	2,0361	0,0660	0,0191	1,5219	1,3569
	0,0978	0,0176	1,7315	2,0361	0,0679	0,0167	1,5689	1,2887
9	0,0792	0,0161	1,9211	2,6348	0,0667	0,0174	1,6802	1,8028
	0,0749	0,0161	1,8338	2,4210	0,0634	0,0139	1,6294	1,7360
	0,0782	0,0135	1,8338	2,5032	0,0619	0,0210	1,7435	1,7895

TABEL 4.9

Monster	Grond				Kleifraksie			
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
10	0,0547	0,0071	0,4324	0,1181	0,0444	0,0085	0,4890	0,1030
	0,0555	0,0088	0,4574	0,1543	0,0470	0,0063	0,4890	0,1096
	0,0568	0,0088	0,4324	0,1313	0,0444	0,0063	0,4890	0,1293
11	0,1070	0,0136	0,8495	0,9076	0,0826	0,0160	0,7422	0,6418
	0,1088	0,0071	0,8495	0,9076	0,0826	0,0160	0,7422	0,7226
	0,1049	0,0205	0,8495	0,9076	0,0845	0,0134	0,7422	0,6977
12	0,0304	0,0076	0,2520	0,0359	0,0187	0,0054	0,2349	0,0266
	0,0304	0,0054	0,2220	0,0194	0,0177	0,0034	0,2349	0,0266
	0,0322	0,0041	0,2520	0,0293	0,0177	0,0044	0,2349	0,0266
13	0,0566	0,0043	0,5036	0,2650	0,0422	0,0096	0,5422	0,2469
	0,0553	0,0078	0,5036	0,2519	0,0394	0,0078	0,5422	0,2286
	0,0553	0,0078	0,5036	0,2650	0,0408	0,0078	0,5422	0,2332
14	0,0324	0,0029	0,3351	0,0457	0,0176	0,0072	0,3233	0,0464
	0,0278	0,0012	0,2902	0,0457	0,0203	0,0025	0,3233	0,0464
	0,0311	0,0029	0,3351	0,0457	0,0168	0,0039	0,2965	0,0358
15	0,0882	0,0150	0,9506	0,1828	0,0778	0,0671	0,9619	0,2088
	0,0900	0,0467	1,0254	0,2025	0,0730	0,0781	0,9619	0,1839
	0,0900	0,0467	1,0254	0,2025	0,0746	0,0781	0,9619	0,2005
16	0,0504	0,0178	0,3942	0,1200	0,0466	0,0082	0,4209	0,1048
	0,0619	0,0091	0,3942	0,1200	0,0455	0,0100	0,4617	0,1128
	0,0627	0,0091	0,3942	0,1200	0,0455	0,0075	0,4209	0,0967
17	0,0531	0,0044	0,5181	0,2574	0,0476	0,0101	0,5673	0,2201
	0,0501	0,0023	0,4932	0,2179	0,0476	0,0074	0,5673	0,2080
	0,0519	0,0036	0,5181	0,2376	0,0491	0,0101	0,5673	0,2201
18	0,0190	0,0018	0,1663	0,0279	0,0248	0,0059	0,2202	0,0212
	0,0213	-0,0015	0,1663	0,0296	0,0248	0,0064	0,2366	0,0357
	0,0198	0,0023	0,1663	0,0328	0,0248	0,0064	0,2613	0,0411
19	0,0182	0,0028	0,1314	0,0128	0,0194	0,0095	0,1996	0,0261
	0,0182	0,0024	0,1314	0,0161	0,0194	0,0080	0,2254	0,0261
	0,0202	0,0042	0,1314	0,0161	0,0194	0,0065	0,2283	0,0356

A* = 10g grond of die massa kleifraksie in 10g grond

TABEL 4.10

DISSOSIASIEKONSTANTES VIR K^+ -GROND- EN K^+ -KLEIFRAKSIE-"VERBINDINGS"

Monster	Dissosiasiekonstantes *		(me/50 mlx10 ²)		
	K^+ -grond-"verbinding"	K^+ -kleifraksie-"verbin- ding"	Gemiddeldes		
	K_4	K_1	K_4	K_1	$\frac{K_1}{K_4}$
1	5,18	11,19	4,76	8,69	1,83
	4,37	8,92			
	4,72	5,94			
2	8,66	11,91	7,98	9,76	1,22
	7,07	7,53			
	8,21	9,84			
3	8,46	8,86	7,32	9,31	1,27
	6,51	9,36			
	6,98	9,71			
4	8,68	8,58	8,08	9,25	1,14
	7,35	9,87			
	8,22	9,31			
5	7,44	11,57	7,72	10,37	1,34
	5,98	10,48			
	9,75	9,06			
6	10,74	13,75	11,36	14,64	1,29
	11,43	13,66			
	11,91	16,51			
7	12,22	18,82	12,80	19,21	1,50
	13,64	19,03			
	12,55	19,79			
8	28,11	29,16	27,20	29,49	1,08
	28,08	30,86			
	25,41	28,45			
9	32,13	31,38	31,42	32,25	1,03
	31,24	31,74			
	30,89	33,64			
10	7,90	8,84	8,74	9,35	1,07
	10,14	8,68			
	8,19	10,54			
11	19,80	18,32	19,83	19,06	0,96
	19,34	20,03			
	20,35	18,85			
12	5,39	7,00	4,18	7,04	1,68
	3,15	6,83			
	3,98	7,29			
13	8,52	11,67	8,49	11,45	1,35
	8,12	11,52			
	8,83	11,16			
14	5,37	11,30	5,53	9,71	1,75
	5,94	8,94			
	5,30	8,91			
15	2,87	6,24	3,19	6,27	1,96
	3,35	6,21			
	3,35	6,35			

TABEL 4.10

Monster	Dissosiasiekonstantes		(me/50 ml 10 ²)		
	K ⁺ grond-"verbinding"	K ⁺ kleifraksie-"verbin- ding"	Gemiddeldes		
	K ₄	K ₁	K ₄	K ₁	$\frac{K_1}{K_4}$
16	15,04	14,72	12,51	14,68	1,17
	11,32	15,71			
	11,18	16,63			
17	8,53	9,14	8,06	7,71	0,96
	7,60	8,33			
	8,04	5,67			
18	5,60	3,63	5,42	5,36	0,99
	4,55	5,86			
	6,12	6,61			
19	3,07	6,57	3,28	6,70	2,04
	3,45	6,19			
	3,34	7,36			

* Die dissosiasiekonstantes is uit die volgende algemene vergelyking bereken:

$$K = \frac{M_1 \times R}{M_1 - R}$$

Die waardes van $M_1 - R$ (geadsorbeerde K^+) en R (geadsorbeerde Na^+ plus Mg^{2+}) verskyn in tabel 4.9 en die waarde van M_1 (K^+ -konsentrasie in die ewewigsoplossing) in tabel 4.8

meer wat nie K_1'/K_4 waardes van ongeveer 1 het nie, is monsters 7, 13, 14, 15 en 19. Uit die korrelgrootteverspreiding van hierdie monsters (tabel 2.2) blyk dat die slikpersentasies veroorsaak dat die kleifraksies (fraksie wat slik en kleideeltjies insluit) se persentasies meer as 50 is. Met die uitsondering van monster 7 is die slikpersentasies ook besonder hoog.

Uit bostaande waarnemings lyk dit geregverdig om die afleiding te maak dat die bydrae van grondfraksies met deeltjiegroottes groter as 0,05 mm nie verwaarloosbaar is in K^+ -adsorpsiestudies indien die kleipersentasie (deeltjiegroottes kleiner as 0,02 mm) minder as 50 is nie.

'n Verdere implikasie van die nie-verwaarloosbaarheid van die sandfraksie met betrekking tot K^+ -adsorpsie in gronde met relatief lae kleipersentasies is die verskillende ewewigstoestande wat as gevolg van die korrelgrootte-verspreiding in die grondprofiel kan bestaan. Dit is duidelik uit die verskil in die K_1'/K_4 -verhouding in verskillende horisonte van dieselfde profiel.

Die elektrolietkonsentrasie van die oplossing wat in die ondersoek gebruik is, is vergelykbaar met dié van grondoplossings^{116,117}) Die resultate gee dus ook 'n aanduiding van wat in die natuur kan gebeur.

HOOFSTUK 5

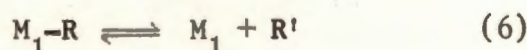
A L G E M E N E B E S P R E K I N G

In die adsorpsiemeganisme wat voorgestel word om die adsorpsie van K^+ op die sandfraksies van gronde mee te verklaar, word 'n reaksie wat normaalweg in 'n verdunde oplossing plaasvind tussen komponente wat almal in oplossing is, toegepas op 'n sisteem waarin een komponent 'n vaste stof is wat as adsorbent optree.

'n Katioon (M_1) word met 'n spesifieke adsorpsie-energie op 'n adsorbent (R) geadsorbeer. Die totale katioonadsorpsiekapasiteit of katioonadsorbeer-vermoë (R_T) is eksperimenteel bepaalbaar en bestaan uit die "verbinding" tussen M_1 en R (M_1-R) en die gedeelte van R_T wat nie met M_1 verband hou nie (R'):

$$R_T = M_1-R + R' \quad (5)$$

In 'n verdunde oplossing stel M_1-R die volgende ewewig in:



met 'n spesifieke "dissosiasiekonstante" (K_1):

$$K_1 = \frac{M_1 \times R}{M_1-R} \quad (7)$$

Uit bostaande vergelykings is 'n vergelyking wat 'n reglynige verband tussen $\frac{1}{M_1-R}$ en $\frac{1}{M_1}$ gee, afgelei:

$$\frac{1}{M_1-R} = \frac{K_1}{R_T} \times \frac{1}{M_1} + \frac{1}{R_T} \quad (9)$$

Hierdie vergelyking is uitgebrei om 'n tweede monovalente katioon (M_2) wat ook met 'n spesifieke adsorpsie-energie geadsorbeer word, in te sluit:

$$\frac{1}{M_1-R} = \frac{K_1}{R_T} \times \frac{M_2 + K_2}{K_2} \times \frac{1}{M_1} + \frac{1}{R_T} \quad (16)$$

K_2 is die "dissosiasiekonstante" van die M_2-R -"verbinding". Wanneer die tweede katioon divalent is (M'), is die vergelyking:

$$\frac{1}{M_1-R} = \frac{K_1}{R_T} \times \frac{\frac{1}{2} M' + K_3}{K_3} \times \frac{1}{M_1} + \frac{1}{R_T} \quad (23)$$

K_3 is die "dissosiasiekonstante" van die M_1-R -"verbinding". Die enigste verskil tussen vergelykings (9), (16) en (23) lê in die hellings van die lyne.

Die praktiese toepasbaarheid van enige adsorpsiemodel word in 'n groot mate bepaal deur die eksperimentele groothede in die adsorpsievergelyking. In die vergelyking wat uit die model van 'n verspreide dubbellaag op 'n gelaai-de plat vlak afgelei is, word 'n vergelyking wat aan bogenoemde vereistes vol-doen, net verkry indien sekere voorwaardes nagekom word (vergelyking (3)). 'n Aanduiding van die adsorpsie-energie waarmee 'n spesifieke kation geadsor-beer word, is ook net relatief tot dié van 'n ander kation. Hierdie model het tot dusver die grootste praktiese toepassing in adsorpsiestudies met ka-tione in gronde of kleiminerale gehad.

'n Model gebaseer op die vorming van ioonpare vir die adsorpsie van ione op 'n gelaai-de plat vlak is deur Heald, Frere en De Wit¹¹⁹⁾ ontwikkel en deur Shainberg en Kemper¹²⁰⁾ uitgebrei. In die model word 'n vormingskon-stante afgelei. Volgens Bolt⁴³⁾ is hierdie model die mees belowende om ad-sorpsie op eksterne oppervlakke mee te beskryf, maar 'n elektroniese rekenaar skyn nodig te wees om so 'n model vir heterovalente uitruiling uit te werk. So 'n model is te ingewikkeld om groot praktiese toepassing te vind.

Die voorgestelde adsorpsiemeganisme is eenvoudig om in die praktyk toe te pas omdat die eksperimentele groothede maklik bepaalbaar is. Geen aanname met betrekking tot die struktuur van die adsorbent is gemaak nie. Omdat die sandfraksie van grond (fraksie met deeltjiegroottes tussen 0,5 en 0,05 mm) nie-kolloïdaal is maar uit verskillende komponente bestaan wat tot adsorpsie-eienskappe kan bydra, is dit as adsorbent gebruik. Reaksies van sandfraksies in verdunde elektrolietoplossings is ook nog baie min bestudeer. Kalium is as die kation wat geadsorbeer word, gebruik, omdat dit maklik eks-perimenteel bepaalbaar is al is die konsentrasie laag en omdat dit 'n belang-rike plantvoedingstof in gronde is.

Vergelykings (9), (16) en (23) is eksperimenteel geverifieer. Die resultate toon dat die vergelykings geldig is met K^+ as enigste kation in die ewewigoplossing van die sisteem, en wanneer Na^+ en Ca^{2+} met K^+ kompeteer vir adsorptiewe binding deur die sandfraksie. Regressielyne vir die ver-

skillende behandelings van elke grond is volgens die vergelykings opgestel. Aangesien daar statisties geen beduidende verskille tussen die y-afsnitte van die lyne vir elke grond is nie, kan die waardes van R_T vir die verskillende monsters as konstant aanvaar word.

Die waardes van R_T (die katioonadsorbeervermoëns) is net grafies bepaal en nie ook eksperimenteel onder dieselfde pH-toestande as dié van die adsorpsiestudies nie. Na die behandeling met Calgon om die hoeveelheid slik- en kleideeltjies wat op die oppervlak van die sandkorrels vaskleef, te bepaal, is die monsters met Na^+ versadig. Hierdie geadsorbeerde Na^+ is verplaas deur met 0,1 M HCl-oplossing te loog nadat alle vry soute met etielalkohol verwyder is. Die katioonadsorbeervermoë (KAV) volgens die verplaasde Na^+ is 0,034 me/10 g sandfraksie vir albei monsters wat bestudeer is. Dit is heelwat hoër as die ongeveer 0,020 wat grafies gevind is. Een rede vir die verskil kan die pH wees waarby hierdie bepaling uitgevoer is. Calgon se pH is 8,3,⁹⁶⁾ met ander woorde die verkreeë waarde vir die KAV is by 'n pH van 8,3. Aangesien die bepaling van die KAV 'n pH-afhanklike funksie is,¹²¹⁾ is hierdie waarde nie vergelykbaar met dié wat onder die eksperimentele toestande sal geld nie.

By die berekening van die gedeelte van R_T wat nie met K^+ , K^+ plus Na^+ of K^+ plus Ca^{2+} geassosieer is nie, is stilswyend aanvaar dat daar nie geadsorbeerde K^+ , wat na die skudproses met gedistilleerde water verplaasbaar is, op die sandfraksie teenwoordig is nie. Dit mag moontlik nie heeltemal korrek wees nie, maar die aangeleentheid is nie verder ondersoek nie.

Al is deurgaans in die praktyk in milli-ekwivalente gewerk, is die skryfwyse wat vir die dissosiasie van 'n divalente katioon gebruik is (vergeelyking (20)) ietwat onkonvensioneel. Daar is egter aanduidings dat dit moontlik toelaatbaar is. Aangesien R''' in vergelykings (19) en (21) dieselfde is omdat dit 'n ewewigstoestand in 'n spesifieke sisteem voorstel, kan R''' uit vergelyking (19) in vergelyking (21) gesubstitueer word. Dit lei tot

$$\frac{K_3}{K_1} = \frac{\sqrt{M_1}}{M_1} \times \frac{M_1 - R}{M_1 - R}$$

Aangesien K_3 en K_1 konstantes is, moet K_3/K_1 ook konstant wees. Bostaande vergelyking kan dus soos volg geskryf word:

$$\frac{M_1 - R}{M_1 - R} = K \times \frac{M_1}{\sqrt{M_1}}$$

Hierdie vergelyking is identies aan vergelyking (3) wat verkry is deur vereenvoudiging van die ingewikkelde vergelyking wat uit die Gouy-Chapman-teorie afgelei is. As die praktiese toepasbaarheid van vergelyking (3) as maatstaf geneem word, lyk dit asof die genoemde onkonvensionele skryfwyse toelaatbaar kan wees.

Sekere opgeloste stowwe, soos swak sure, dissosieer in verdunde oplossings. In die voorgestelde adsorpsiemeganisme word 'n "dissosiasiekonstante" vir 'n "verbinding" tussen 'n onoplosbare adsorbent en katione gepostuleer. Die hoeveelhede van die geadsorbeerde katione word ook in eenhede van milli-ekwivalente per massa aangegee. Dit is die algemene skryfwyse waarmee die hoeveelhede van geadsorbeerde katione aangedui word. Aangesien die adsorbent slegs katione adsorbeer en op geen ander manier aan die reaksie deelneem nie, kan die hele adsorpsie- en uitruilproses beskou word as 'n ewewig tussen katione wat vry in die oplossing kan beweeg en katione wat nie vry kan beweeg nie. Die konsentrasie van die katione wat nie vry kan beweeg nie (dit wil sê die geadsorbeerde katione), kan dus ook in eenhede van me/50 ml aangedui word. Dan is al die terme in dieselfde konsentrasie-eenhede. Dit is die rede waarom vierkantige hakies as aanduiding van konsentrasie deurgaans weggelaat is.

Die berekende "dissosiasiekonstantes" van die K^+ -"verbinding" se ordegrouttes is 10^{-2} me/50 ml. In mole/liter sal die ordegrootte ongeveer dieselfde wees. Dit stem ooreen met die dissosiasiekonstante van 'n swak suur.¹²²⁾

Met behulp van vergelyking (36):

$$\frac{K_1}{K_1'} = \frac{M_1 - R_2 \times R_1'}{M_1 - R_1 \times R_2'}$$

is die adsorpsie van M_1 wat met verskillende energieë op twee verskillende uitruilers (R_1 en R_2) geadsorbeer word, nagegaan. K_1 en K_1' is die "dissosiasiekonstantes" van die "verbinding" tussen M_1 en R_1 of R_2 . 'n Kombinasie van die ewewigsreaksies waaruit vergelyking (36) afgelei is, lei tot vergelyking (41):

$$K_4 = \frac{M_1 \times R_1' + M_1 \times R_2'}{M_1 - R_1 + M_1 - R_2}$$

K_4 is die "dissosiasiekonstante" van die hele sisteem wat uit meer as een adsorbent saamgestel is. Met behulp van vergelyking (41) is dit moontlik om

die bydrae van 'n spesifieke adsorpsiekomponent tot die totale adsorpsie in 'n sisteem, vas te stel.

Deur van die voorgaande twee vergelykings gebruik te maak, is vasgestel dat K^+ -adsorpsie deur die sandfraksie van gronde vergelykbaar is met K^+ -adsorpsie deur die kleifraaksie. Indien gronde minder as 50% klei bevat, is die effek so groot dat K^+ -adsorpsie deur die sandfraksie die ewewig beïnvloed. Met meer as 50% klei in 'n grond is die bydrae van die sandfraksie verwaarloosbaar. Hierdie resultate geld vir oplossings met katioonkonsentrasies wat ooreenstem met die katioonkonsentrasies wat in grondoplossings voorkom.

Die adsorpsie-energie van 'n adsorbent vir 'n enkele kation kan uit die adsorpsiemeganisme bereken word. Dit hou groot praktiese voordele in want die mate van "vaslegging" van 'n spesifieke kation deur 'n grond kan dan vasgestel word deur slegs die spesifieke kation onder beskouing te neem. Omdat geen aanname omtrent die struktuur van die adsorbent gemaak is nie, kan dieselfde meganisme ook gebruik word om anioonadsorpsie mee te bestudeer.

Slegs K^+ -adsorpsie deur die sandfraksie van gronde is volledig bestudeer. 'n Vollediger ondersoek is nodig om die adsorpsie van ander katione, ook di- en trivalente katione, vas te stel. Die bestudering van kationadsorpsie deur kleimineralen van verskillende tipes is ook nodig om die algemene toepasbaarheid van die meganisme onder alle omstandighede vas te stel.

HOOFSTUK 6

S A M E V A T T I N G

Modelle wat vir katioonadsorpsie in gronde en kleiminerale opgestel en in 'n mindere of meerdere mate prakties toegepas is, is op katioonuitruiling gebaseer. Die oorheersende adsorpsiekrag is die elektrostatiese aantrekking tussen die negatief gelaaide kleiminerale en die katione. Die praktiese toepasbaarheid van enige adsorpsiemodel word in 'n groot mate deur die eksperimentele terme in die adsorpsievergelyking bepaal. Dikwels kan die modelle eers in die praktyk toegepas word nadat sekere voorwaardes, wat gewoonlik daarop gemik is om die model te vereenvoudig, nagekom is.

Die kolloïdale grondfraksie wat hoofsaaklik uit kleiminerale bestaan, word as die aktiewe grondfraksie beskou. Grond is egter 'n multikomponente sisteem met bestanddele in die nie-kolloïdale fraksies wat ook katione kan adsorbeer. As geheel word dus net 'n gekombineerde effek van al die bestanddele ten opsigte van enige chemiese reaksie waargeneem. Aangesien die katioonadsorpsie per eenheidsmassa van kleiminerale baie groter is as dié van ander komponente, word enige bydrae wat laasgenoemde kan lewer, normaalweg buite rekening gelaat.

'n Adsorpsiemeganisme vir die adsorpsie van 'n katioon op 'n adsorbent word voorgestel sonder om enige aanname in verband met die struktuur van die adsorbent te maak. Die sandfraksie van grond is as adsorbent gebruik omdat dit as die eenvoudigste adsorpsiekompleks van 'n grond beskou kan word. Kaliumadsorpsie deur die sandfraksie lei tot 'n K^+ -sandfraksie-"verbinding" met 'n spesifieke "dissosiasiekonstante". Laasgenoemde kan as aanduiding van die adsorpsie-energie gebruik word. Die meganisme is eenvoudig in dié sin dat die vergelyking wat afgelei is, maklik eksperimenteel bepaalbaar is.

Die adsorpsie van K^+ deur sandfraksies van gronde uit oplossings met katioonkonsentrasies wat met dié van grondoplossings vergelykbaar is, kan met die voorgestelde adsorpsiemeganisme verklaar word. Wanneer Na^+ of Ca^{2+} saam met K^+ in die ewewigoplossings teenwoordig is, word die adsorpsie van K^+ beïnvloed in ooreenstemming met die voorgestelde meganisme.

Vergelykings wat gebruik kan word om katioonadsorpsie deur verskillende adsorbente met mekaar te vergelyk en om die bydrae van een adsorbent tot die

totale katioonadsorpsie in 'n hele adsorpsiesisteen mee vas te stel, is ook afgelei. Eksperimentele resultate toon dat K^+ -adsorpsie deur die sandfraksie van gronde vergelykbaar is met K^+ -adsorpsie deur die kleifraksie. Die sandfraksie lewer ook 'n bydrae tot die totale K^+ -adsorpsie van grond indien die kleipersentasie minder as ongeveer 50 is.

Aangesien geen aanname omtrent die struktuur van die adsorbent gemaak is nie, bied die adsorpsiemeganisme die moontlikheid om ook anioonadsorpsie op dieselfde wyse te bestudeer. Verdere navorsing is egter nodig om die geldigheid van die meganisme onder verskillende omstandighede vas te stel.

S U M M A R Y

Models that have been set up to explain cation adsorption in soils and clay minerals are based on cation exchange. The applicability of the models depend to a great extent on the experimental terms in the adsorption equation. In many cases the models can only be applied in practice when certain assumptions have been made to simplify the models.

A mechanism for the adsorption of a cation on an adsorbent is proposed. No assumption regarding the structure of the adsorbent is being made. The mechanism was tested with potassium as cation and the sand fraction of soils as adsorbent. The sand fraction is regarded as the least complicated adsorption complex of a soil. The adsorption of K^+ by the sand fraction leads to a "compound" with a specific "dissociation constant" between K^+ and the sand fraction. The "dissociation constant" can be used as an indication of the adsorption energy of the "compound". The mechanism is simple because the experimental terms in the derived equation are easily determinable.

The adsorption of K^+ by the sand fraction of soils from solutions with cation concentrations which are comparable to that of soil solutions, could be explained with the mechanism. In the presence of Na^+ and Ca^{2+} as well as K^+ in the equilibrium solutions, the adsorption of K^+ is effected in accordance with the proposed mechanism.

An equation for comparison of cation adsorption on different adsorbents in the same system as well as an equation to compare the contribution of one adsorbent to the total cation adsorption in an adsorption system, was also derived. The experimental results prove that K^+ -adsorption by the sand fractions of soils are comparable to K^+ -adsorption by the clay fractions. The sand fraction also contributes to the adsorption equilibrium in soils when the clay percentage is less than about 50.

L I T E R A T U U R V E R W Y S I N G

1. THOMPSON, L.M. Soils and soil fertility. New York, McGraw-Hill, 1957, p 1.
2. BEAR, F.E. Chemistry of the soil. 2nd ed., New York, Reinhold, 1964, p xix.
3. BUCKMAN, H.O. & BRADY, N.C. The nature and properties of soils. 6th ed., New York, Macmillan, 1960, p 9.
4. JACKSON, M.L. In Bear, F.E. Chemistry of the soil. 2nd ed., New York, McGraw-Hill, 1957, p 72.
5. GROBLER, J.H. In Handeling van die eerste nasionale simposium oor grondbiologie, 1963, p 44.
6. Ibid., p 48.
7. MILLAR, C.E. e.a. Fundamentals of soil science. 4th ed., New York, John Wiley, 1965. p 28.
8. Verwysing 1, p 170.
9. ROSS, C.S. & KERR, P.F. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 185-G, 135, 1924 (Verwysing in Harmse, H.J. von M. Ph.D.-proefskrif, Univ. van Utrecht, 1967, p 71).
10. Verwysing 4, p 110.
11. Ibid., p 86.
12. Ibid., p 80.
13. BARSHAD, I. In Bear F.E. Chemistry of the soil. 2nd ed., New York, Reinhold, 1964, p 32.
14. Verwysing 4, p 84.
15. RUSSELL, E.W. Soil conditions and plant growth. 9th ed., London, Longmans, 1961, p 76.
16. TEDROW, J.C.F. Soil Sci. 101, 24, 1966.
17. HARMSE, H.J. VON M. Ph.D.-proefskrif, Univ. van Utrecht, 1967, p 72.
18. Ibid., p 98.
19. JENNY, H. Factors of soil formation. New York, McGraw-hill, 1941, p 15.
20. GRIM, R.E. Clay mineralogy. New York, McGraw-Hill, 1968, p 32.
21. Verwysing 4, p 100.

22. TOTH, S.J. In Bear, F.E. Chemistry of the soil. 2nd ed., New York, Reinhold, 1964, p 145.
23. WIKLANDER, L. In Bear, F.E. Chemistry of the soil. 2nd ed., New York, Reinhold, 1964, p 164.
24. Verwysing 3, p 84.
25. Verwysing 20, p 193.
26. Ibid., p 202-212.
27. Ibid., p 189.
28. SCHOFIELD, R.K. Soils and fertilizers, Commonwealth Bur. Soil Sci. 2, 1, 1939.
29. Verwysing 23, p 192
30. KELLEY, W.P. Cation exchange in soils. New York, Reinhold, 1948, p 1-18.
31. WIKLANDER, L. Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 14, 1, 1946.
32. Verwysing 23, p 193.
33. MARSHALL, C.E. The colloid chemistry of the silicate minerals. New York, Academic Press, 1949, p 121-135.
34. KUNIN, R. & MYERS, R.J. Ion exchange resins. New York, John Wiley, 1950, p 25.
35. OSIPOW, L.I. Surface chemistry. New York, Reinhold, 1962, p 60.
36. Ibid., p 48.
37. Ibid., p 47.
38. MYERS, R.J. In Burk, R.E. & Grummitt, O. Frontiers in colloid chemistry. New York, Interscience Publishers, 1950, p 69.
39. Verwysing 35, p 46.
40. Verwysing 23, p 170-178.
41. Verwysing 30, p 40-50.
42. SCHUFFELEN, A.C. & BOLT, G.H. Proc. Intern. Soc. Soil Sci. Comm. II & IV, 2, 132, 1958.
43. BOLT, G.H. Neth. J. Agr. Sci. 15, 81, 1967.
44. SUMNER, M.E. Clay Minerals Bull. 5, 218, 1963.
45. DAVIDTZ, J.C. & SUMNER, M.E. J. Soil Sci. 16, 270, 1965.

46. VAN SCHYLENBORGH, J. & SÄNGER, A. Rec. trav. chim. 68, 999, 1949.
47. VAN SCHYLENBORGH, J. & SÄNGER, A. Rec. trav. chim. 69, 1557, 1950.
48. VAN SCHYLENBORGH, J. & SÄNGER, A. Rec. trav. chim. 70, 985, 1951.
49. BARSHAD, I. Soil Sci. 78, 57, 1954.
50. MORTLAND, M.M. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22, 503, 1958.
51. KEAY, I. & WILD, A. Soil Sci. 92, 54, 1961.
52. NASH, V.E. & MARSHALL, C.E. Univ. Mo. Agr. Exp. Sta. Res. Bull. 613, 4, 1956.
53. NASH, V.E. & MARSHALL, C.E. Univ. Mo. Agr. Exp. Sta. Res. Bull. 614, 3, 1956.
54. NASH, V.E. & MARSHALL, C.E. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 21, 149, 1957.
55. BREAZEALE, I.F. & MAGISTAD, G.C. Arizona Agr. Exp. Sta. Techn. Bull. 24, 609, 1928.
56. GARRELS, R.M. & HOWARD, P. Clays and Clay minerals. Proc. 6th Natl. Conf. New York, Pergamon, 1959, p 68.
57. KELLEY, W.P. & JENNY, H. Soil Sci. 41, 367, 1936.
58. ILLER, R.K. The colloid chemistry of silica and silicates. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1955, p 106-112.
59. Verwysing 20, p 188-225.
60. Verwysing 23, p 185-196.
61. ERIKSSON, E. Soil Sci. 74, 103, 1952.
62. BOLT, G.H. Soil Sci. 79, 267, 1955.
63. BOLT, G.H. J. Colloid Sci. 10, 206, 1955.
64. LAGERWERFF, J.V. & BOLT, G.H. Soil Sci. 87, 217, 1959.
65. BOWER, C.A. Soil Sci. 88, 32, 1959.
66. SUMNER, M.E. & BOLT, G.H. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26, 541, 1962.
67. BOLT, G.H. e.a. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 27, 294, 1963.
68. PRATT, P.F. & GROVER, B.L. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28, 32, 1963.
69. BECKETT, P.H.T. J. Soil Sci. 15, 1, 1964.
70. Ibid., p 9.
71. SUMNER, M.E. & MARQUES, J.M. Soil Sci. 102, 187, 1966.

72. LE ROUX, J. & SUMNER, M.E. Soil Sci. 106, 35, 1968.
73. DENNY, P.J. & ROY, R. Clays and clay minerals, Proc. 12th Natl. Conf. New York, MacMillan, 1964, p 567.
74. SCHOFIELD, R.K. & SAMSON, H.R. Discussions Faraday Soc. 18, 135, 1954.
75. GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. Am. J. Sci. 254, 372, 1956.
76. FIELDER, M. & SCHOFIELD, R.K. New Zealand J. Sci. 3, 563, 1960.
77. MARSHALL, C.E. The physical chemistry and mineralogy of soils, Vol. I. New York, John Wiley, 1964, p 217-257.
78. Verwysing 20, p 225-230.
79. Ibid., p 51-122.
80. BOLT, G.H. e.a. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 27, 294, 1963.
81. LOXTON, R.F. Dept. Landbou-Tegniese Dienste, Wetenskaplike pamflet no. 383, 1963.
82. SCHOFIELD, R.K. & TAYLOR, A.W. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 19, 164, 1955.
83. PEECH, M. In Black, C.A. Methods of soil analysis, part 2. Madison, Am. Soc. of Agron. Publishers, 1965, 914.
84. ALLISON, L.E. In Black, C.A. Verwysing 83, p 1372.
85. Ibid., p 1367.
86. DAY, P.R. In Black, C.A. Methods of soil analysis, part 1. Madison, Am. Soc. of Agron. Publishers, 1965, p 552.
87. OLSEN, R.V. In Black, C.A. Verwysing 83, p 971.
88. JACKSON, M.L. In Black, C.A. Verwysing 86, p 589.
89. KILMER, V.J. In Black, C.A. Verwysing 83, p 959.
90. McLEAN, E.O. In Black, C.A. Verwysing 83, p 988.
91. LE ROUX, J. M.Sc.(Agric.)-verhandeling. Univ. van Natal, Pietermaritzburg, 1963, p 110.
92. TUCKER, B.M. C.S.I.R.O., Australia, Soil Publication no. 15, 1960.
93. OKAZAKI, R. e.a. Soil Sci. 93, 343, 1962.
94. SUMNER, M.E. Nature 198, 1018, 1963.
95. Verwysing 17, p 103-175.
96. Verwysing 86, p 550.
97. VAN DER BANK, W.J. M.Sc.(Agric.)-verhandeling, Univ. van Natal, Pie-

termaritzburg, 1964, p 9.

98. AGUILERA, N.H. & JACKSON, M.L. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 17, 359, 1953.
99. FRIED, M. & SHAPIRO, R.E. Am. Rev. Plant Physiol. 12, 94, 1961.
100. Verwysing 20, p 200.
101. MALCOLM, R.L. & KENNEDY, V.C. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33, 247, 1969.
102. TOTH, S.J. & PRINCE, A.L. Soil Sci. 67, 439, 1949.
103. GAMMON, N. (jr). Soil Sci. 71, 211, 1951.
104. FIELDS, M. e.a. Soil Sci. 72, 219, 1951.
105. PUFFELES, M. & NESSIM, N.E. Analyst 82, 467, 1957.
106. BOND, R.D. & HUTTON, J.T. Analyst 83, 684, 1958.
107. DEAN, J.A. Flame photometry. New York, McGraw-Hill, 1960, p 160-173.
108. WALSH, A. Spectrochim. Acta. 7, 108, 1955.
109. DAVID, D.J. Analyst 85, 779, 1960.
110. Ibid., p 495.
111. BODEMKUNDE SEKSIE, Landbounavorsingsinstituut, Potchefstroom, 1970, Ongepubliseerde data.
112. HELFFERICH, F. Ion exchange. New York, McGraw-Hill, 1962, p 151-242.
113. ORTLEPP, Q. M.Sc.-verhandeling, Univ. van Stellenbosch, 1967.
114. Verwysing 20, p 214.
115. JENNY, H. J. Phys. Chem. 36, 2217, 1932.
116. LE ROUX, J. & SUMNER, M.E. Geoderma 1, 125, 1967.
117. Verwysing 99, p 93.
118. Verwysing 7, p 31.
119. HEALD, W.R. e.a. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28, 622, 1964.
120. SHAINBERG, I. & KEMPER, W.D. Soil Sci. 103, 4, 1967.
121. Verwysing 30, p 17.
122. PAULING, L. General chemistry, 3rd ed., San Francisco, Freeman, 1970, p 501.

B E D A N K I N G S

Die skrywer wens hiermee sy opregte dank en waardering aan die volgende persone en instansies te betuig:

Prof. J.H. Grobler, mede promotor, wat as leier by hierdie ondersoek opgetree het. Sy belangstelling en insig in die onderwerp was 'n bron van aanmoediging.

Dr. H.D. Nelson wat as promotor opgetree het.

Mev. M.A. Potgieter wat behulpsaam was met baie van die eksperimentele bepalinge.

Prof. H.J. von M. Harmse vir hulp verleen in verband met die selektering van grondmonsters, profielbeskrywings en die mineralogiese ontleding van enkele sandmonsters.

Mr. N.A. van der Walt en die Bodemkunde Seksie van die Landbounavorsingsinstituut, Potchefstroom, vir hulp in verband met sommige analitiese ontledings.

Prof. J.H. Venter, Departement Statistiek, vir wenke in verband met enkele statistiese ontledings.

Mev. D. Venter en mej. K. Moraal van die Rekensentrum vir die programmering en verwerking van resultate.

Dr. L.C. Minnaar vir die taalkundige versorging van die manuskrip.

Mev. M.J.P. Fourie vir die tikwerk.

Die Ferdinand Postma Biblioteek vir die druk en bind van die proefskrif.

Sy vrou, Helena, vir al haar aanmoediging en opofferings gedurende die jare van studie en vir hulp verleen in verband met die finalisering van die proefskrif.

Ouers, skoonouers en familieleden vir gewaardeerde belangstelling.

SOLI DEO GLORIA